

ALEX HAROLDO JELLER

**ESTUDO SINTÉTICO PARA FORMAÇÃO DO COMPONENTE
MAJORITÁRIO E SÍNTESE DO COMPONENTE MINORITÁRIO
DO FEROMÔNIO SEXUAL DE *TUTA ABSOLUTA*
(LEPIDOPTERA: GELECHIIDAE)**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para obtenção do grau de Mestre.
Curso de Pós-Graduação em Química,
Setor de Ciências Exatas, Universidade
Federal do Paraná.

Orientador: Alfredo R. M. de Oliveira

CURITIBA

1998

TERMO DE APROVAÇÃO

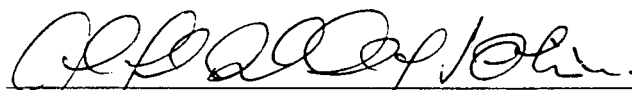
**ESTUDO SINTÉTICO PARA FORMAÇÃO DO COMPONENTE MAJORITÁRIO
E SÍNTESE DO COMPONENTE MINORITÁRIO DO FEROMÔNIO SEXUAL DE
TUTA ABSOLUTA (LEPIDOPTERA: GELECHIIDAE)**

por

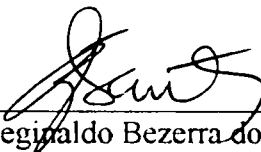
ALEX HAROLDO JELLER

Dissertação aprovada como requisito
parcial para obtenção do grau de
Mestre no Curso de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão formada pelos Professores:


Orientador:



Prof. Dr. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira
Deptº de Química – UFPR



Prof. Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos
Deptº de Química – UFES



Prof Dr Francisco de Assis Marques
Deptº de Química - UFPR

Curitiba, 16 de outubro de 1998.

A DEUS POR TUDO!

TU ÉS MEU DEUS

GRAÇAS SEMPRE TE RENDEREI,

SENHOR DA MINHA VIDA

A QUEM SEMPRE ADORAREI

O DEUS CUJO AMOR ME CONQUISTOU,

E POR TUDO ISSO É O MEU PRAZER

SENHOR TE ADORAR!

AOS MEUS PAIS, HAROLDO E SIEGLINDE.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Alfredo Ricardo Marques de Oliveira pela orientação e amizade.

Aos Professores Francisco de Assis Marques e Fábio Simonelli pelas discussões e orientação neste trabalho.

Aos amigos de laboratório: Davi, César, Giuliano (Bebê), Alberto, Juliana (Ju), Carlos, Daniele (Bru), Paulo, Giovana. Vocês me ajudaram muito. Obrigado!

E principalmente ao grande amigo Alcindo (Alce), que muito me ajudou neste trabalho, meu muuuuuuito obrigado.

À Professora Ana Luísa Lacava Lordello pela ajuda na interpretação dos espectros.

Ao Departamento de Química/UFPR (professores, funcionários e a muitos amigos), por estarem me auxiliando e com carinho sempre torcendo por mim.

À Pós-Graduação, em especial ao secretário Marcelino Camara, pela sua amizade e disposição em ajudar sempre.

Ao Angelo, pelos espectros de RMN e IV realizados.

Ao Juliano (vidreiro), pelas inúmeras vezes que consertou as vidrarias.

A todos os meus amigos que foram capazes de provar que distância não consegue destruir uma amizade quando sincera, mesmo longe estiveram presentes. Obrigado por vocês existirem minha vida.

Ao grande amigo e irmão Walter Koelsch Júnior, por ter me ensinado a conviver e crescer a cada dia, nossas longas horas de conversa sempre me deram muita força.

Aos meus pais que, em meio à dificuldades, proporcionaram boa educação aos filhos e que nunca me faltaram no amparo e compreensão. Pai e Mãe, amo muito vocês!

A todos que de alguma forma contribuíram e contribuem em minha formação.

À CAPES pela bolsa concedida.

E acima de tudo: a Deus por tudo que tem me proporcionado e em nada tem me faltado.

SUMÁRIO

Lista de abreviaturas.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	v
I. Introdução	1
I.1.Características gerais.....	1
I.1.1.Monitoramento.....	3
I.1.2.Coleta em massa.....	3
I.1.3 Interrupção de acasalamento.....	4
I.2. Mas afinal o que são feromônios?.....	5
I.2.1. Tipos de feromônios.....	6
I.2.2. Características dos feromônios.....	6
I.3. Ordem dos Lepidópteros.....	8
I.3.1. Produção, liberação e percepção de feromônios pelos insetos (Lepidóptera).....	9
I.4. Técnicas utilizadas para estudar, isolar e identificar feromônios.....	10
I.4.1. Aspectos gerais.....	10
I.4.2. Estudos de comportamento.....	11
I.4.2.1. Túnel de vento.....	11
I.4.3. Extração de feromônios.....	12
I.4.3.1. Extração com solventes.....	12
I.4.3.2. Aeração.....	12
I.4.4. Identificação de feromônios.....	13
I.4.4.1. Eletroantenograma (EAG)	13
I.4.4.2. Cromatografia gasosa (CG)	14
I.4.4.3. Cromatografia gasosa acoplada a um detector eletroantenográfico (CG-DEA)..	14
I.5. Características dos componentes químicos de feromônios sexuais da ordem dos Lepidópteros.....	15
I.6. Síntese de feromônios.....	16
I.6.1. Ânions acetilênicos e suas reatividades	16
I.7. Perspectivas para o uso de feromônios.....	18

I.8. Alguns aspectos da praga do tomateiro <i>Tuta absoluta</i> (Lepidóptera: Gelechiidae)...	18
I.9. Isolamento e identificação do feromônio sexual de <i>Tuta absoluta</i>	19
I.9. Sínteses publicadas.....	21
I.9.1. Síntese do componente majoritário.....	21
I.9.2. Síntese do componente minoritário.....	22
II. Objetivos	24
II.1. Análise retrossintética.....	25
II.2. Proposta sintética.....	27
II.2.1. Proposta sintética para o acetato de (3 <i>E</i> ,8 <i>Z</i> ,11 <i>Z</i>)-3,8,11-tetradecatrienila.....	27
II.2.1. Proposta sintética para o acetato de (3 <i>E</i> ,8 <i>Z</i>)-3,8-tetradecadienila.....	30
III. Resultados e discussões	31
III.1.1. Preparação do precursor A.	31
III.1.2. Preparação do precursor B.....	34
III.1.2.1. Reação de homologação do 2-(2-cloroetano)-tetrahydro-2H-pirano(34).....	37
III.1.2.2. Reação de homologação do 1,2-dibromo etano (38).....	38
III.1.2.3. Reação de abertura do óxido de etileno ao composto (24).....	38
III.1.2.4. Reação de homologação do composto (39) ao tosilato alílico (40).....	39
III.1.2.5. Conclusão da síntese do componente majoritário.....	41
III.1.3 Tentativa de síntese de um precursor para formação dos componentes majoritário e minoritário do feromônio	42
III.2. Síntese do componente minoritário do atraente sexual de <i>Tuta absoluta</i>	44
III.2.1. Conclusão da síntese do componente minoritário.....	51
IV. Conclusão	52
V. Parte experimental	53
V.1 Generalidades.....	53
V.2 Procedimentos experimentais.....	55
V.2.1. Proteção dos álcoois: 2-propin-1-ol (16), 3-butin-1-ol (19) e 4-pentin-1-ol (21)..	55
V.2.2. Preparação do 1-(2-pentiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (23).....	57
V.2.3. Tentativa de obtenção do 1-bromo-2-pentino (32).....	58
V.2.4. Preparação do 2-pentin-1-ol (24).....	58
V.2.5. Preparação do 2-pentin-1- <i>p</i> -toluenosulfonato (4).....	59
V.2.6. Preparação do 1-(2,5-octadiiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (15).....	60

V.2.7. Preparação do 1-[(2Z,5Z)-2,5-octadieniloxi]-tetrahydro-2H-pirano (21).....	61
V.2.8. Tentativa de obtenção do 2-(2-tetrahydro-2H-pirano-2-pentiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (28).....	62
V.2.9. Tentativa de obtenção do 2-(5-cloro-2-pentiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (37).....	63
V.2.10. Tentativa de obtenção do precursor B [2-(6-bromo-3-hexiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano].....	64
V.2.11. Preparação da 2-(6- <i>p</i> -toluenosulfonato-3-hexininiloxi)-tetrahydro-2H-pirano (28).....	65
V.2.12. Preparação da 2-(6-bromo-3-hexiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (B).....	66
V.2.13. Tentativa de formação do 2-(3,8-nonadiiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (43).....	67
V.2.14. Preparação do 1-(4-deciniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (11).....	68
V.2.15. Preparação do 2-[(4Z)-4-deceniloxi]-tetrahydro-2H-pirano (29).....	69
V.2.16. Preparação do (4Z)-4-decen-1-ol (12).....	70
V.2.17. Preparação do (4Z)-4-decen-1-tosilato (45).....	71
V.2.18. Tentativa de formação do 2-[(tetradeca-3-in-(8Z)-8-eniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (30).....	72
V.2.19. Preparação do 1-bromo-(4Z)-4-deceno (13).....	73
V.2.20. Preparação do 2-[tetradeca-3-in-(8Z)-8-eniloxi]-tetrahydro-2H-pirano (30).....	74
V.2.21. Preparação do tetradeca-3-in-(8Z)-8-en-1-ol (14).....	74
V.2.22. Preparação do acetato de (3E, 8Z)-3,8 tetradecadienila (2).....	75
VI. Referências bibliográficas.....	77
Espectros selecionados.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS

δ	Unidade de deslocamento químico
CCD	Cromatografia em camada delgada
CG	Cromatografia gasosa
Cy ₂ BH	Diciclohexil borana
DHP	Dihidropirano
Diglima	2-Metóxi-etil éter
DMPU	N, N'–dimetilpropilenouréia
DMSO	Dimetilsulfóxido
Dowex	Resina trocadora de íons (ácida)
EAG	Eletroantenograma
EM	Espectroscopia de massas
GC-DEA	Cromatografia gasosa – detector eletroantenográfico
HMPA	Hexametilfosforoamida
IV	Infra-vermelho
J	Constante de acoplamento
m/z	Relação massa/carga
M ⁺	Íon molecular
MeOH	Metanol
PPh ₃	Trifenilfosfina
ppm	parte por milhão
PPTS	p-toluenosulfonato de piridínio
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
THF	Tetrahidrofurano
THP	Tetrahidropiranil éter
TMS	Tetrametil silano
TsCl	Cloreto de <i>p</i> -tolueno sulfonila

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sintético visando a obtenção do acetato de (3*E*,8*Z*,11*Z*)-3,8,11-tetradecatrienila e descreve a síntese do acetato de (3*E*,8*Z*)-3,8-tetradecadienila (ilustrados abaixo), componentes do feromônio sexual da praga do tomate *Tuta absoluta* (Lepidóptera: Gelechiidae) (Figura I).

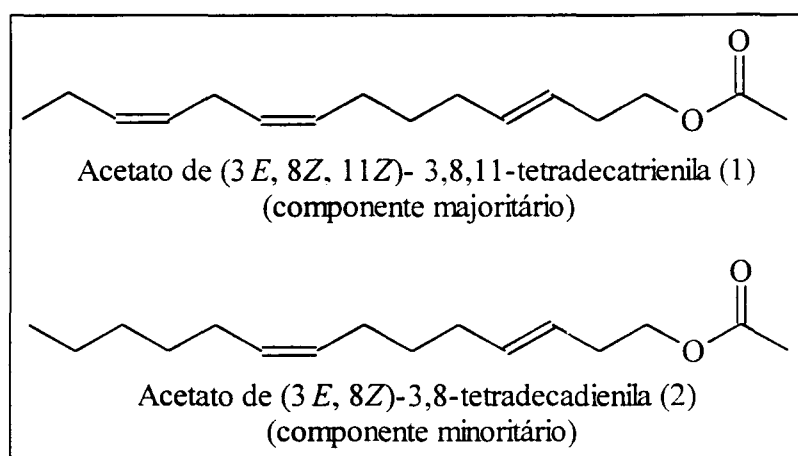
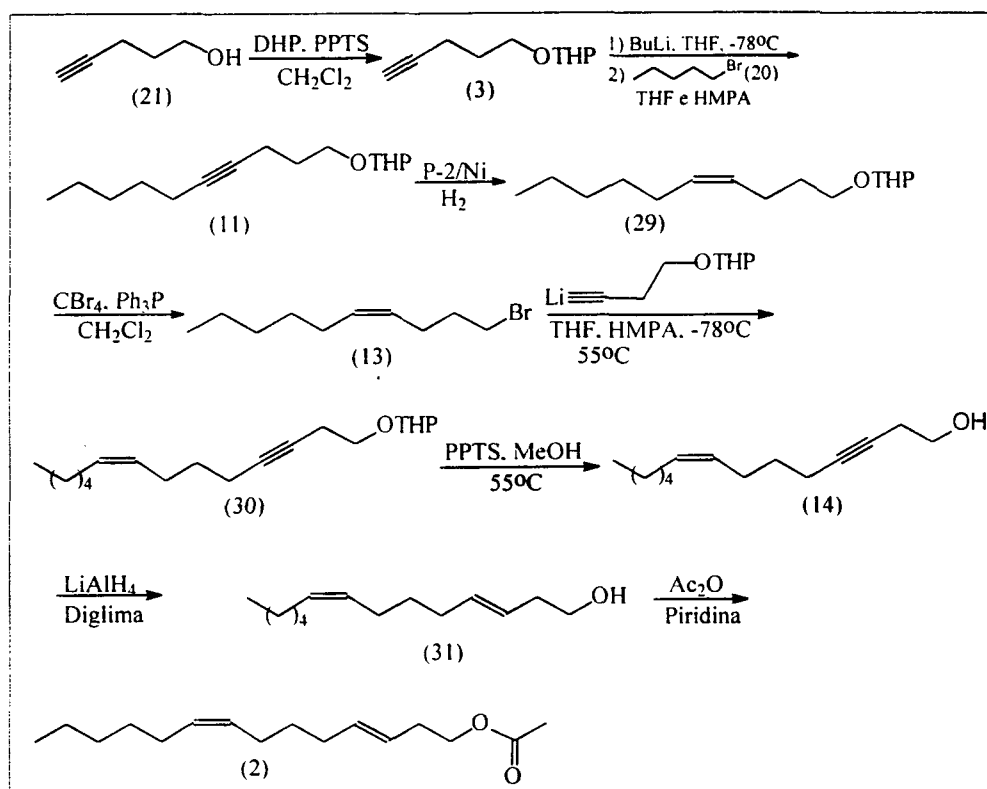


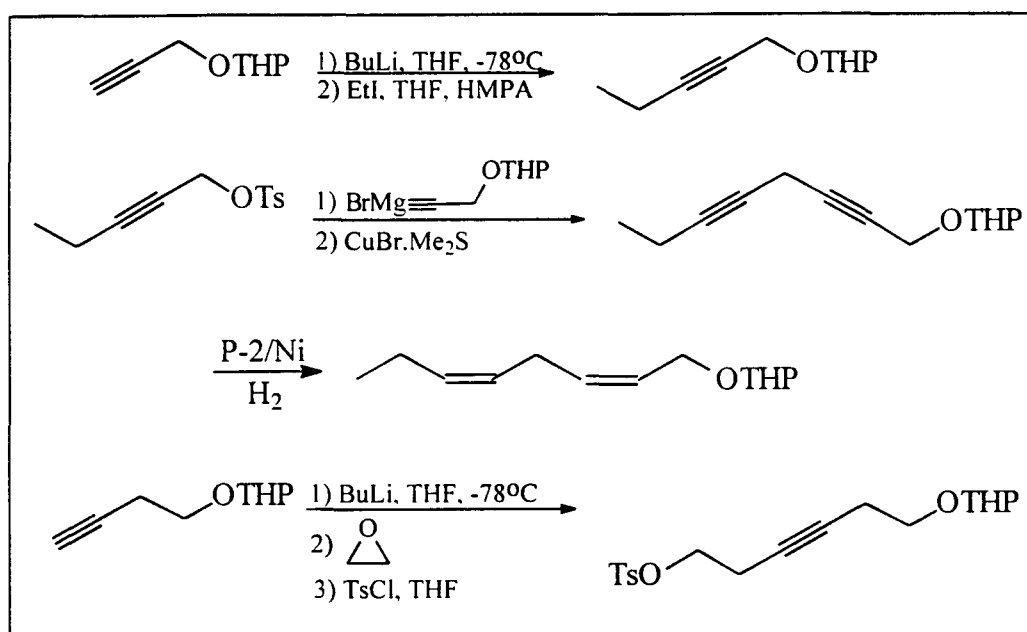
Figura I

Visualizou-se a possibilidade de se obter as duplas ligações, com controle estereoquímico, a partir de seus respectivos precursores alquínicos. A síntese do componente minoritário é ilustrada a seguir.



Esquema II

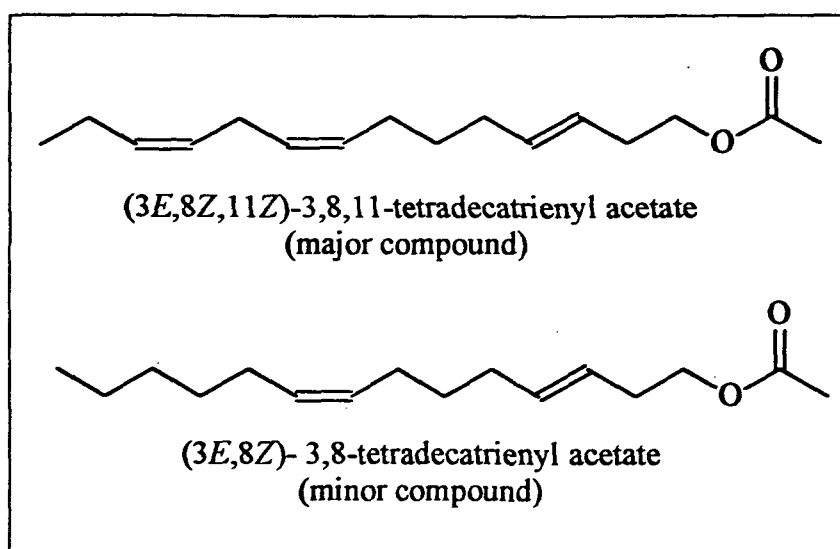
A rota empregada para desenvolvimento do estudo sintético do componente majoritário foi realizada empregando reações de substituição com haletos de alquila e tosيلاتos, reduções estereosseletiva de tripla ligações e abertura de epóxido. algumas das preparações empregadas é ilustrada no esquema a seguir.



Esquema III

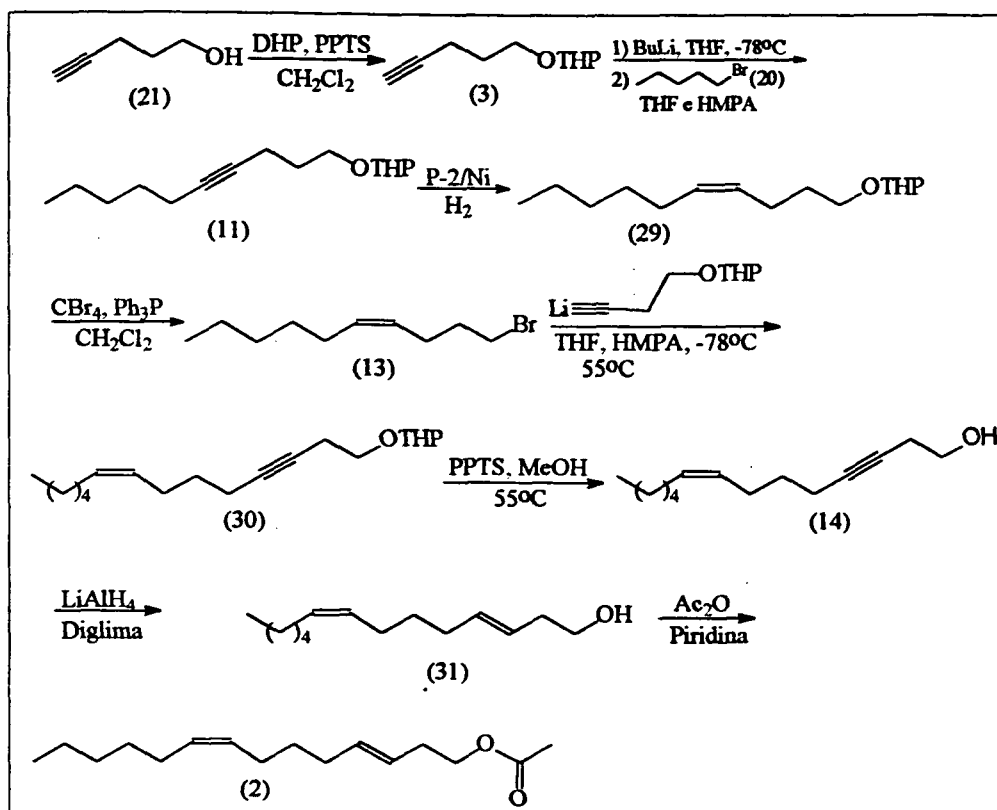
ABSTRACT

This work shows a synthetic study for the preparation of (3*E*,8*Z*,11*Z*)-3,8,11-tetradecatrienyl acetate and (3*E*,8*Z*)-3,8-tetradecadienyl acetate (shown bellow), components of sexual pheromone of the tomato pest *Tuta absoluta* (Lepidoptera: Gelechiidae) (Scheme I).



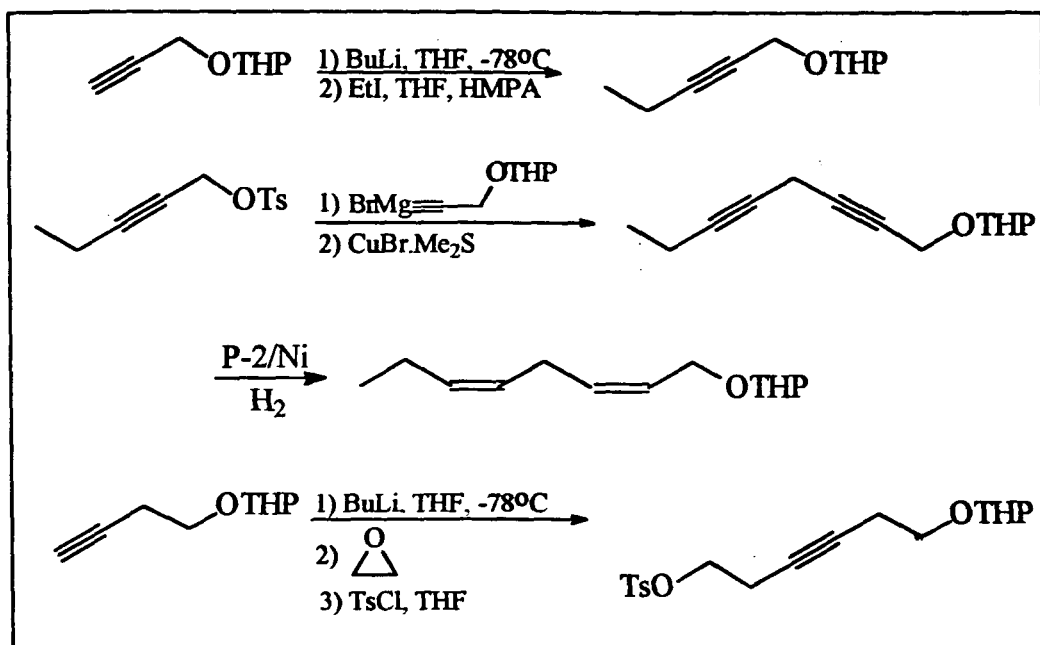
Scheme I

To obtain the double bonds with stereochemistry control, we started the synthesis from the respective alkynyl precursor. Using the same methodology the synthesis of the minor compound is illustrated in the next page.



Scheme II

The studies for the synthesis of the major compound was accomplished using substitution reactions with alkyl halides and/or tosylates as starting materials (Scheme III). The stereoselective reduction of the triple bonds gave the fragment (25). Despite of the efforts, the coupling reaction of components A and B gave no satisfactory results.



Scheme III

I. INTRODUÇÃO

I.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS

A utilização indiscriminada de pesticidas em lavouras tem provocado uma série de agressões ao ecossistema, tais como, alta toxicidade aos seres humanos, contaminação do meio ambiente, destruição de insetos benéficos, alto poder residual, entre outros¹. Atualmente existe a preocupação de conciliar o aumento da produção de alimentos, decorrente da crescente demanda de consumo, com a sua qualidade. Produtos saudáveis e livres de resíduos tóxicos são exigências do mercado consumidor.

Os pesticidas introduzidos a partir de 1940, tais como hidrocarbonetos clorados, organofosfatos, carbamatos e piretróides, têm sido de grande importância para eliminação de pragas, no entanto, estes dizimam insetos benéficos à plantação e poluem o meio ambiente². Por este motivo, pesquisadores têm se dedicado a solucionar o problema do uso extensivo de pesticidas.

O manejo integrado de pragas (MIP) tem-se mostrado como uma alternativa ao uso indiscriminado de agrotóxicos. O MIP representa uma somatória de tecnologias em várias áreas, que prevêem decisões relacionadas ao emprego de novas metodologias no controle de pragas, a fim de que estas estejam abaixo do nível de dano econômico. Tais técnicas estão representadas por diferentes métodos de controle e podem inclusive ser integradas à inseticidas, desde que esta integração seja feita de forma harmoniosa³.

Alguns dos meios de controle de que o MIP dispõe, são: métodos mecânicos (catação manual de pragas, uso de armadilhas), manejo agrícola (rotação de cultura, arar o solo, poda), controles físicos (fogo, drenagem), controle biológico (introdução de inimigos

naturais), métodos químicos (inseticidas), e também através do controle do comportamento que seria a utilização de semioquímicos³ (Figura 1). Semioquímicos são substâncias empregadas no processo de troca de informações entre animais e têm-se mostrado como uma opção sofisticada, inteligente e prática no controle de pragas⁴. Entre os semioquímicos está em particular o uso de feromônios.

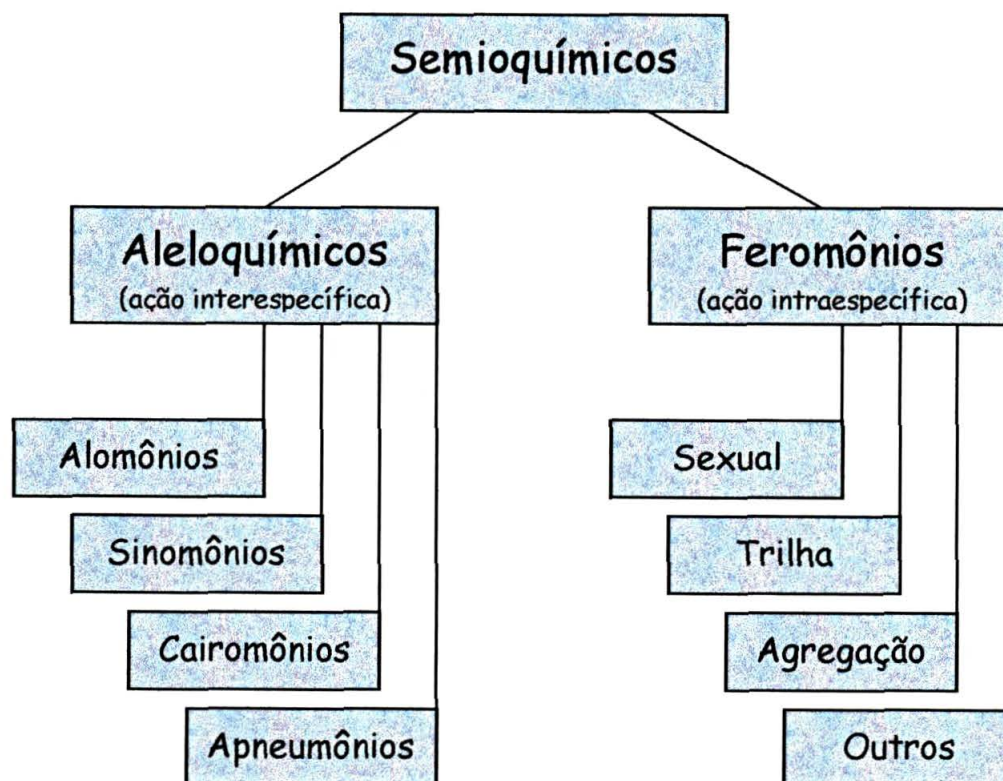


Figura 1 – Classificação dos semioquímicos de acordo com a resposta comportamental incitada.

A utilização de feromônios no controle de pragas pode ser feita através do monitoramento, coleta em massa ou pela interrupção de acasalamento. Assim os feromônios podem ser usados para eliminar ou diminuir consideravelmente a quantidade de inseticidas que vem sendo utilizados⁵.

I.1.1. MONITORAMENTO

O monitoramento de pragas é usado para detectar a presença ou a ausência de uma determinada espécie, para medir o aumento ou a diminuição da população entre gerações e como tentativa de medir a população em relação ao dano potencial. Pode ser usado para a determinação da época de aplicação de medidas de controle na cultura, através de pesticidas convencionais ou algum outro tipo de controle biológico^{5,1}.

O monitoramento de pragas, realizado em Israel a partir de 1975, teve como objetivo reduzir a ação da lagarta rosada (*Pectinophora gossypiella*), que é uma praga do algodoeiro. A medida empregada resultou em diminuição da aplicação de inseticidas de dez a quinze vezes para um máximo de duas por estação de cultivo, demonstrando a viabilidade do programa⁶.

I.1.2. COLETA EM MASSA

A coleta em massa consiste na captura de insetos através de um sistema de armadilhas contendo feromônio (Figura 2), capaz de remover um número significativo de indivíduos, reduzindo a população a níveis economicamente aceitáveis⁵. Os tipos de feromônios mais empregados na coleta em massa são os sexuais e os de agregação. Para a ordem Lepidóptera admite-se que a eficiência na captura deva estar em torno de 80 a 95% dos machos presentes na área⁵.



Figura 2 – Alguns tipos de armadilhas encontradas comercialmente.

I.1.3. INTERRUPTÃO DE ACASALAMENTO

O método da interrupção de acasalamento, consiste em difundir na atmosfera grande quantidade de feromônio, que terá como consequência a adaptação sensorial dos insetos, impedindo o encontro dos indivíduos para o acasalamento. Com a interrupção do acasalamento, haverá então redução da próxima geração de insetos^{7,8}.

Para um controle razoável da ação da praga *Epiphyas postvittana*, que é uma praga que ataca os pés de maçãs na Austrália e Nova Zelândia, eram necessários em torno de dez a doze aplicações de inseticidas por período de cultivo, no entanto com o uso de dispositivos contendo o feromônio sexual, foi realizado a interrupção de acasalamento, levando a uma considerável redução da aplicação de inseticidas (duas a três por cultivo)⁹.

No sul da Califórnia e Arizona (EUA), em 1981, foi realizada aplicação de feromônio sexual para a interrupção de acasalamento da praga do algodoeiro, lagarta rosada (*Pectinophora gossypiella*). Os resultados obtidos mostraram que apenas cerca de 5% da

colheita foi danificada pelos insetos. Com o uso de inseticidas convencionais, os danos causados pelos insetos foram maiores que 30%¹⁰.

I.2. MAS AFINAL O QUE SÃO FEROMÔNIOS?

O uso de feromônios tem sido uma grande opção para diminuir a ação de pragas. É necessário enfatizar que estes não são pesticidas, pois não matam os insetos. No entanto, eles são essenciais para sobrevivência, reprodução, defesa, localização de alimentos e outras atividades da vida normal dos insetos¹¹.

Feromônios caracterizam-se por serem substâncias secretadas por um organismo que causará uma reação específica a um organismo receptor da mesma espécie. O termo feromônio deriva do grego, *pherein*, que significa carregar, transferir, levar, e *hormone*, excitar, estimular^{12,13}. O termo feromônio pode ser aplicado à mistura de compostos químicos ou a cada componente da mistura¹¹.

Desde Butendandt (1959), que isolou e identificou o feromônio sexual do bicho da seda (*Bombyx mori*), a pesquisa de isolamento e identificação de feromônios tem progredido notavelmente. Atualmente a utilização de feromônios em vastas áreas plantadas é uma realidade em muitos países^{14,15}.

I.2.1. TIPOS DE FEROMÔNIOS

Tabela 1 – Alguns tipos de ferômonios^{2, 4, 11}.

Tipo	Comportamento
Sexual	São aqueles que levam à aproximação entre indivíduos de sexo oposto, aumentando a probabilidade de acasalamento.
Agregação	Causam aumento na densidade de indivíduos de uma mesma espécie em um determinado local.
Trilha	Utilizado como guia na localização e transporte de alimentos.
Alarme	Estimulam a fuga ou algum outro comportamento defensivo.
Dispersão	Estimulam o espaçamento entre indivíduos.
Territorial	Empregado para demarcar uma determinada área.

I.2.2. CARACTERÍSTICAS DOS FEROMÔNIOS

O emprego de feromônios apresentam várias distinções frente ao uso de inseticidas (Figura 3). Uma das principais características dos feromônios é que a resposta biológica se dá com quantidades muito pequenas. Algumas pragas podem perceber o feromônio em quantidades de até 10^{-18} g², o suficiente para iniciar a atividade. A mariposa cigana (*Lymantria dispar*), por exemplo libera uma quantidade de 7-8 ng/inseto¹⁵ e a fêmea da praga do tomate (*Tuta absoluta*) libera 1-5 ng/inseto¹⁶.

Tabela 2 – Vantagens de feromônios *versus* pesticidas no controle de pragas².

Feromônios	Pesticidas
Controle seletivo de pestes.	Morte não seletiva dos insetos.
Não agride o meio ambiente.	Polui extensivamente o meio ambiente.
Não venenosos.	Normalmente venenosos a animais, inclusive ao homem.
Quimicamente biodegradáveis.	Alguns (ou os produtos de degradação) são estáveis e acumulam-se no meio ambiente.
São necessárias quantidades muito pequenas, em relação aos inseticidas convencionais.	Maiores quantidades para matar os insetos.

A especificidade de feromônios é uma outra grande característica interessante, pois agem somente em indivíduos da mesma espécie. Podem ser emitidos como mistura de vários componentes em proporções precisas (Tabela 3) ou ter um único componente como substância ativa. Pequenas alterações na proporção, ou na estrutura, podem causar diminuição ou eliminar a atividade biológica^{17,4}. Feromônios sexuais podem atrair machos ou fêmeas a longas distâncias, o macho da mariposa *Antherae polyphemus*, por exemplo, chega a perceber a presença da fêmea a uma distância de 11Km¹⁸.

Tabela 3 – Variação dos componentes em feromônios sexuais de algumas espécies².

Componentes				
Espécie	11Z-C ₁₄ H ₃₀ OAc	11E-C ₁₄ H ₃₀ OAc	9Z-C ₁₄ H ₃₀ OAc	C ₁₂ H ₂₈ OAc
<i>Archips argyropilis</i>	150	10	1	50
<i>Archips mortanunus</i>	90	10	1	200

Componentes		
Espécie	7Z,11Z-C ₁₆ H ₃₂ OAc	7Z,11E-C ₁₆ H ₃₂ OAc
<i>Pectinophora gossypiella</i>	1	1
<i>Archips argyropilis</i>	2	1
<i>Archips mortanunus</i>	10	1

Componentes		
Espécie	11E-C ₁₃ H ₂₅ CHO	11Z-C ₁₃ H ₂₅ CHO
<i>Choristoneura fumiferana</i>	24	1

I.3. ORDEM DOS LEPIDÓPTEROS

A ordem dos Lepidópteros, depois dos Coleópteros, é a que apresenta o maior número de espécies conhecidas, sendo constituídos por borboletas e mariposas. Esta ordem é a que possui o maior número de insetos-pragas conhecidos. Apesar dos adultos não causarem nenhum dano, suas formas larvais são de considerável importância econômica, tendo em vista que a maioria são fitófagas, atacando todas as partes das plantas e causando

enormes prejuízos¹⁹. A ordem dos Lepidópteros contém cerca de 150.000 espécies conhecidas³.

I.3.1. PRODUÇÃO, LIBERAÇÃO E PERCEPÇÃO DE FEROMÔNIOS PELOS INSETOS DA ORDEM LEPIDÓPTERA

Os feromônios na ordem Lepidóptera são produzidos por glândulas localizadas geralmente na região abdominal. Os insetos incorporam alguns precursores do feromônio a partir de sua dieta¹¹ e estes são formados através de biotransformações a partir dos ácidos graxos^{11a}.

A liberação de feromônios é um processo finamente controlado, ocorrendo somente sob condições fisiológicas e ambientais específicas²⁰. Os feromônios sexuais na ordem dos Lepidópteros são geralmente produzidos pelas fêmeas. A percepção realizada pelos machos (Figura 3) ocorre por meio de sensila olfatória (tipo de pêlos localizados sobre as antenas). A sensibilidade “olfativa” é determinada pela forma, tamanho, número, tipo e localização dos receptores nelas contidos^{11,21}.



Figura 3 – Antenas da mariposa cigana (*Lymantria dispar*).

I.4. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA ESTUDAR, ISOLAR E IDENTIFICAR FEROMÔNIOS

I.4.1. ASPECTOS GERAIS

As técnicas de isolamento e identificação, dependem da quantidade de feromônio produzido pelo inseto (podem variar de 1 mg a menos de 1 ng ⁽⁷⁾), se é liberado continuamente ou somente durante certos períodos, se acondicionado antes de ser liberado, qual o tipo de estrutura química dos feromônios, entre outros fatores⁵.

Nas pesquisas de isolamento e identificação dos vários sinais químicos emitidos pelos insetos, podem-se destacar as seguintes técnicas: túnel de vento, extração com solvente, aeração, eletroantenograma (EAG), cromatografia gasosa (CG), cromatografia gasosa acoplada a um detector eletroantenográfico (CG-DEA), que serão descritas a seguir.

I.4.2. ESTUDOS DE COMPORTAMENTO

I.4.2.1. TÚNEL DE VENTO

Instrumento empregado na pesquisa em feromônios para estudar o comportamento de insetos, utilizando o movimento do ar (Figura 4). Este é usado em estudos de orientação, determinando qual o mecanismo usado pelo inseto no vôo, na presença ou ausência do “odor”. O inseto apresentará movimentos similares no campo para localizar a fonte de feromônio. Também pode ser usado para estabelecer testes de qualidade e concentração da mistura de componentes do feromônio²².

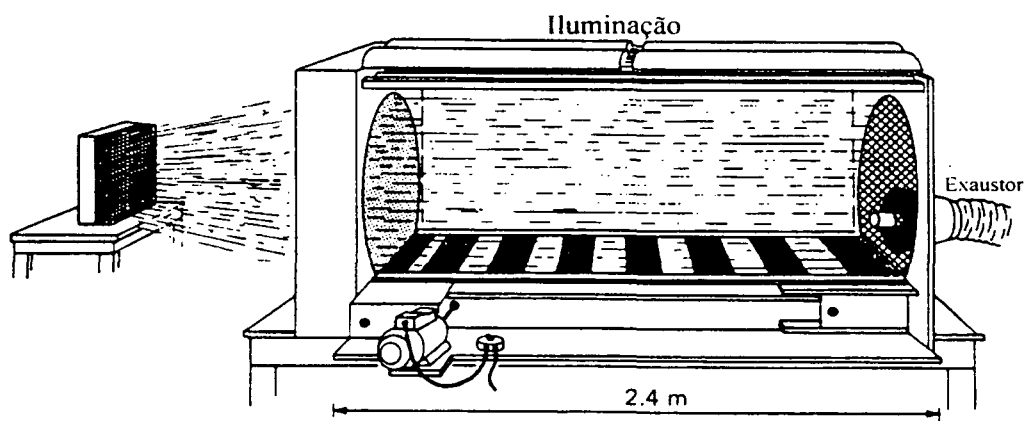


Figura 4 – Típico túnel de vento para estudo de comportamento biológico de inseto na presença de feromônio²³.

I.4.3. EXTRAÇÃO DE FEROMÔNIOS

I.4.3.1. EXTRAÇÃO COM SOLVENTES

Consiste da lavagem do corpo, ou partes, do inseto com solventes suficientemente voláteis (diclorometano, hexano, éter etílico) e análise do extrato obtido. O método clássico de se preparar extratos de feromônio de insetos da ordem Lepidóptera, consiste em retirar-se a glândula que produz o feromônio, geralmente localizada no abdômen, e fazer a extração com solventes²⁴.

I.4.3.2. AERAÇÃO

Método que permite a coleta de substâncias voláteis a partir de insetos vivos. Realizado em câmaras especiais (Figura 5), providas de um mecanismo que permite a passagem de um fluxo de ar contínuo sobre os insetos, o qual irá arrastar consigo todos os compostos voláteis emitidos pelo inseto. Estas substâncias serão capturadas através de métodos criogênicos ou de adsorção em suportes especiais e posteriormente desorvidos apropriadamente e então testadas para verificação da atividade²⁴.

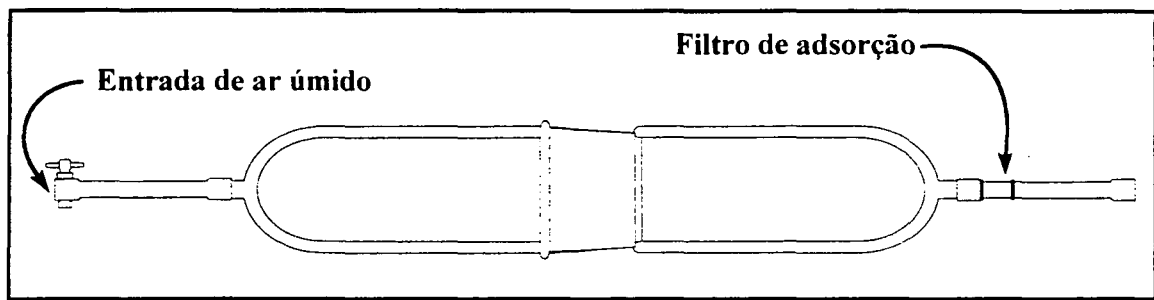


Figura 5 – Equipamento utilizado no sistema de aeração de feromônios.

I.4.4. IDENTIFICAÇÃO DE FEROMÔNIOS

I.4.4.1. ELETROANTENOGRAMA (EAG)

O eletroantenograma é um dos mais sensíveis instrumentos usados na identificação de feromônios, pois utiliza a antena do inseto como um detector biológico. A antena do inseto é fixada em um meio fisiológico, de modo a manter sua função fisiológica ativa e conduzir eletricidade. Nas extremidades da antena são colocados microeletrodos acoplados a um amplificador. Quando um dos componentes do feromônio daquela espécie de inseto é colocado em contato com a antena, desencadeia-se uma reação fisiológica, gerando uma diferença de potencial que será registrada na forma de um pico pelo eletroantenograma²⁵⁻²⁷.

A amplitude do pico correlata a frequência gerada pelos impulsos nervosos do inseto. o estímulo aumenta com o aumento da concentração até o limite de saturação, sendo esta uma ferramenta poderosa para a análise dos componentes.

I.4.4.2. CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

A cromatografia em fase gasosa é uma técnica adequada principalmente para análise de pequenas quantidades (da ordem de 10^{-9} g) de compostos voláteis. Por meio desta análise, pode-se obter informações sobre o número de componentes da amostra, suas concentrações relativas (dependo do fator de resposta de componentes no detector), seus pesos moleculares e graus de polaridade^{28,29}.

I.4.4.3. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A UM DETECTOR ELETROANTENOGRÁFICO (CG-DEA)

Utiliza o cromatógrafo gasoso (CG) para isolar e transferir pequenas quantidades purificadas para serem analisadas no EAG. Tal técnica, que faz o uso combinado do EAG ao CG, é conhecida como CG-DEA (Figura 6). Este sistema permite que o feromônio seja purificado pelo CG e a extrema sensibilidade e seletividade da antena do inseto permite a detecção dos componentes ativos do feromônio²⁹.

No CG-DEA, a amostra é injetada no cromatógrafo gasoso, dividida em duas partes, uma direcionada à antena do inseto e outra ao FID. A análise realizada simultaneamente, permite verificar qual é o componente ativo do extrato do feromônio ao inseto. Este componente ativo do feromônio, é submetido ao espectrômetro de massas, que fornece informações para a identificação da estrutura.

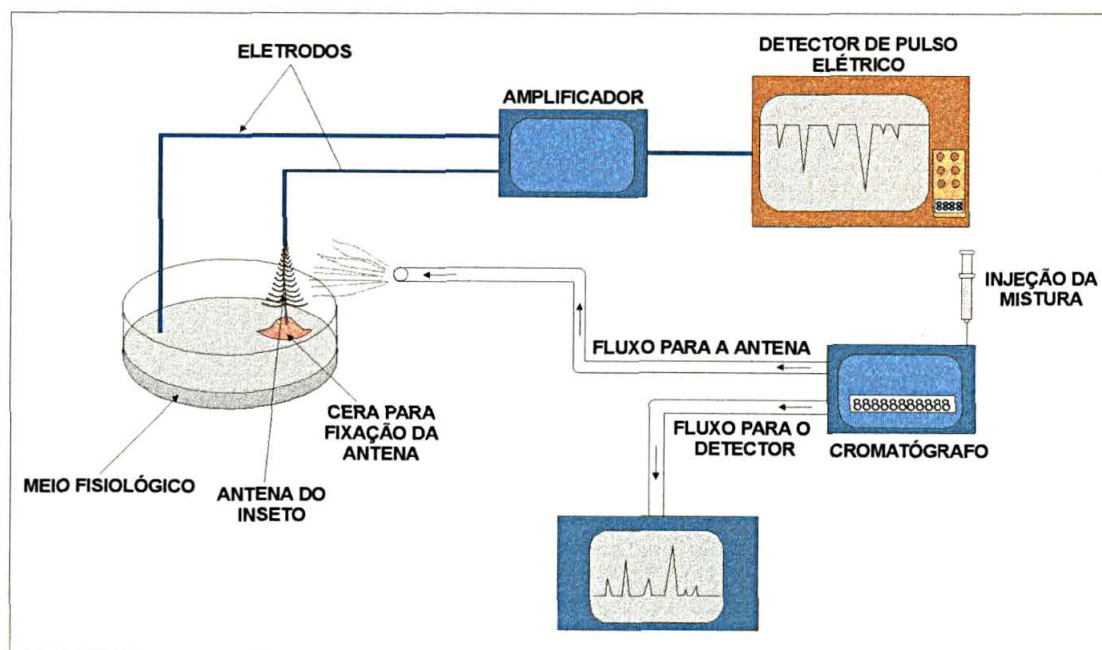


Figura 6 – Esquema geral do equipamento utilizado em um eletroantenograma²⁷.

I.5. CARACTERÍSTICAS DOS COMPONENTES QUÍMICOS DE FEROMÔNIOS SEXUAIS DA ORDEM DOS LEPIDÓPTEROS

Os componentes químicos dos feromônios sexuais da ordem Lepidoptera são geralmente formados por compostos de cadeias longas, lineares ou ramificadas, variando entre 10 a 18 carbonos, apresentando na terminação da cadeia grupos funcionais, como álcoois, aldeídos ou acetatos, além de insaturações em posições variadas da molécula, podendo estas serem de configurações Z ou E ^{31,32}.

I.6. SÍNTESE DE FERÔMONIOS

A preparação de feromônios requer métodos especiais de síntese, como controle estereoquímico e seletividade, necessários em razão da grande especificidade dos insetos na percepção do feromônio. Algumas ponderações devem ser feitas antes de se iniciar a síntese de um feromônio, dentre elas, incluem-se o número de etapas envolvidas na síntese, o rendimento final e a possibilidade de produção do composto em determinada escala.

Tendo em vista que se optou pelo emprego de composto acetilênicos para o controle da estereoquímico das duplas ligações na síntese do feromônio sexual de *Tuta absoluta*, será dado a seguir, um pequeno enfoque na formação de ânions acetilênicos

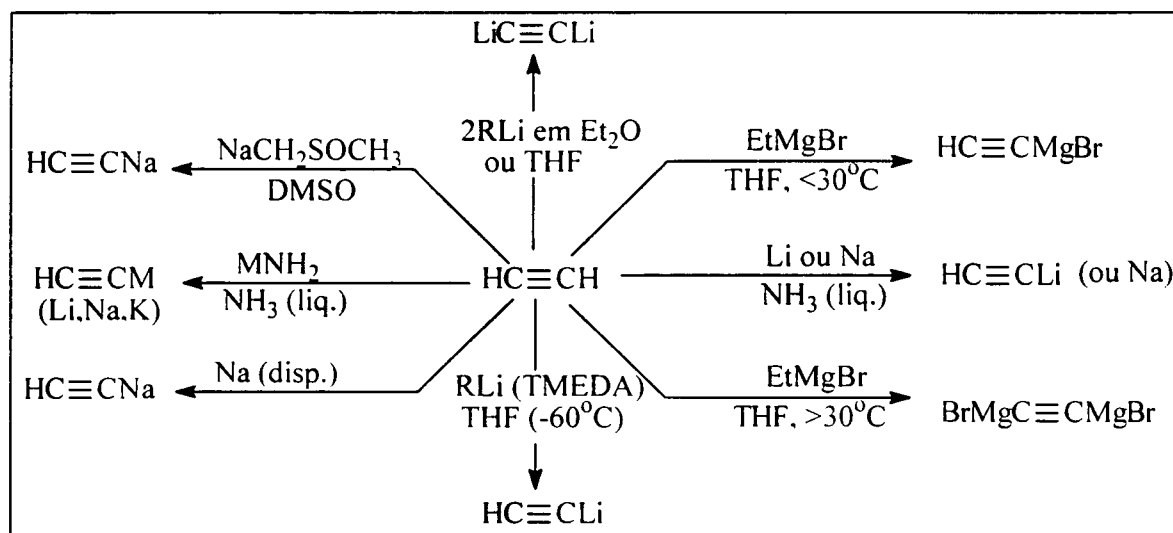
I.6.1. ÂNIONS ACETILÊNICOS E SUAS REATIVIDADES³⁷

As reações utilizadas na síntese de feromônios de insetos, principalmente da ordem Lepidóptera, caracterizam-se pelo uso de compostos acetilênicos.

A preparação de muitos derivados acetilênicos procedem através de acetilenos metalados, $RC\equiv CM$ ($M = Li, Na, K, MgX$). Estes são geralmente formados pela abstração do hidrogênio ($RC\equiv CH$) com uma base forte como por exemplo o reagente de Grignard, usualmente C_2H_5MgBr .

Quando se utiliza alquil lítio como base, verifica-se geralmente que estas reações são extremamente rápidas, mesmo a temperaturas na região de $-80^\circ C$, no entanto, quando se utiliza derivados de Grignard estas não se procedem instantaneamente.. Por

exemplo, a reação entre $C_4H_9C\equiv CH$ e C_2H_5MgBr em Et_2O a $35^\circ C$, se dá em torno de 1 hora, e em THF, à mesma temperatura, se processa em 15 minutos. O esquema (1) resume alguns métodos utilizados para a preparação de acetilenos monometalados e dimetalados.



Esquema 1 – Formação de acetilenos metalados e dimetalados.

Comparados com muitos outros tipos de intermediários sintéticos, ânions acetilênicos são nucleófilos moderados em reações de substituição com haletos de alquila em solventes orgânicos usuais (Et_2O , THF e NH_3 líquida). Na ausência de co-solventes dipolares apróticos (DMSO ou HMPA), reagem lentamente com a maioria dos haletos de alquila. As reações de alquilação se processam muito bem com CH_3Br , CH_3I e agentes alquilantes com estrutura geral XCH_2CH_2R , no qual $X = Br$ ou I e $R = H$, alquil, alquil-O, NH_2 ou NR'_2 . No entanto, com haletos secundários reagem lentamente e sob condições forçadas ocorre a dehidrohalogenação. Por outro lado, reagem lentamente com oxirana e homólogos para formar álcoois “homopropargílicos”. Quando se utiliza acetiletos alcalinos, na presença de DMSO ou HMPA, reagem fácil e completamente com o epóxido resultando no álcool alquínic correspondente.

I.7. PERSPECTIVAS PARA O USO DE FEROMÔNIOS

Feromônios já vêm sendo apontado com uma das metodologias mais promissoras para o controle de pragas. No entanto, com relação ao futuro da aplicação dos feromônios na agricultura, é importante salientar que ainda são necessários numerosos estudos de laboratório e de campo das espécies que vêm destruindo as plantações.

O emprego de feromônios para o controle de pragas depende da cooperação estreita entre entomólogos, químicos, agrônomos, engenheiros florestais e agricultores.

Esforços cooperativos entre cientistas, técnicos e órgãos do governo são imprescindíveis na definição de uma política capaz de viabilizar o emprego das técnicas acima referidas para uma solução duradoura dos problemas da agricultura. Faz-se necessário, ainda, o desenvolvimento de métodos simples e baratos para síntese de feromônios, de modo a viabilizar a síntese em escala desejável⁵.

I.8. ALGUNS ASPECTOS DA PRAGA DO TOMATEIRO *TUTA ABSOLUTA* (LEPIDÓPTERA: GELECHIIDAE)

Na América do Sul, a praga do tomateiro (*Tuta absoluta*) anteriormente conhecida como *Scrobipalpuloides absoluta*, é uma peste que vem destruindo sistematicamente as plantações de tomate (*Lycopersicon esculentum*). As larvas deste inseto destroem as folhas, brotos, caules, flores e frutos das plantações de tomates. Os inseticidas utilizados não têm sido de considerável efeito, pois os insetos criaram resistência a estes produtos¹⁶.

Ter conhecimento dos hábitos de corte e acasalamento da praga em estudo são avaliações importantes para a aplicação do feromônio sexual no controle dos danos causados. Estudos do comportamento da *Tuta absoluta* demonstraram que os acasalamentos ocorrem entre 6:00 e 7:00 horas da manhã e que as fêmeas acasalam somente uma vez por dia e a cópula tem duração média de 4 horas³³.

Em estudos realizados empregando armadilhas contendo fêmeas virgens, foram avaliados as alturas das armadilhas, chegando a conclusão que uma altura ideal depende da altura dos pé de tomate. No entanto, os melhores resultados observados foram obtidas quando as armadilhas foram colocadas a uma altura um pouco superior ($\pm 10\text{cm}$) a dos pés de tomate³⁴.

I.9. ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DO FEROMÔNIO SEXUAL DE *TUTA ABSOLUTA*

Os estudos de comportamento biológico dos machos realizados em túnel de vento, usando armadilhas contendo fêmeas virgens, demonstraram que os machos respondem imediatamente quando estas liberam seu feromônio durante um curto período de tempo. A glândula que produz o feromônio, foi estimulada e extraída com solvente para obter uma amostra do feromônio para análises químicas¹⁶.

Por análise de CG do extrato ativo, verificou-se a presença de dois componentes na proporção de 92 : 8 e através dos dados de espectrometria de massas (CG-MS), comparações de tempos de retenção e análises de espectrometria de massas com

acetatos de tetradecenila, juntamente com microderivatizações, foi determinada a estrutura do componente majoritário (1)^{16,35} (Figura 7).

O componente minoritário foi identificado através da análise dos dados de espectrometria de massas, realizado pela derivatização do composto com dimetildisulfeto. Observou-se que o composto era um acetato de 3,8-tetradecadienila. Foram sintetizados os quatro compostos com as diferentes configurações para os quatros possíveis compostos deste acetato. Através de medidas em eletroantenograma, foi determinado que o isômero 3*E*,8*Z* apresentava resposta quando exposto às antenas do macho de *Tuta absoluta*³⁶ (Figura 7).

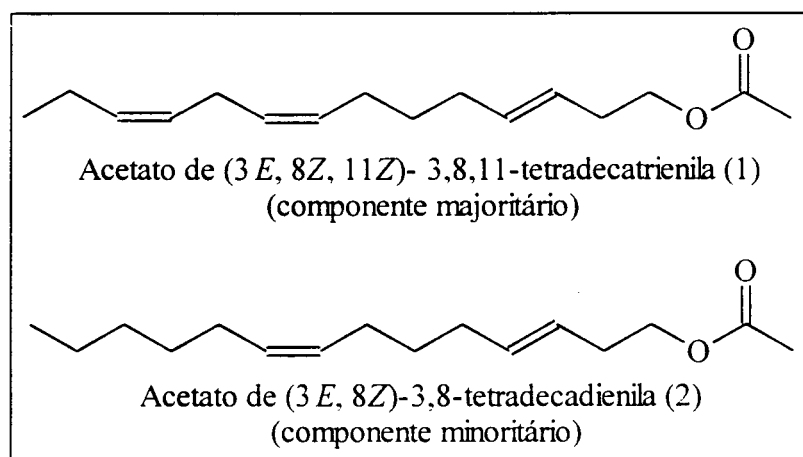
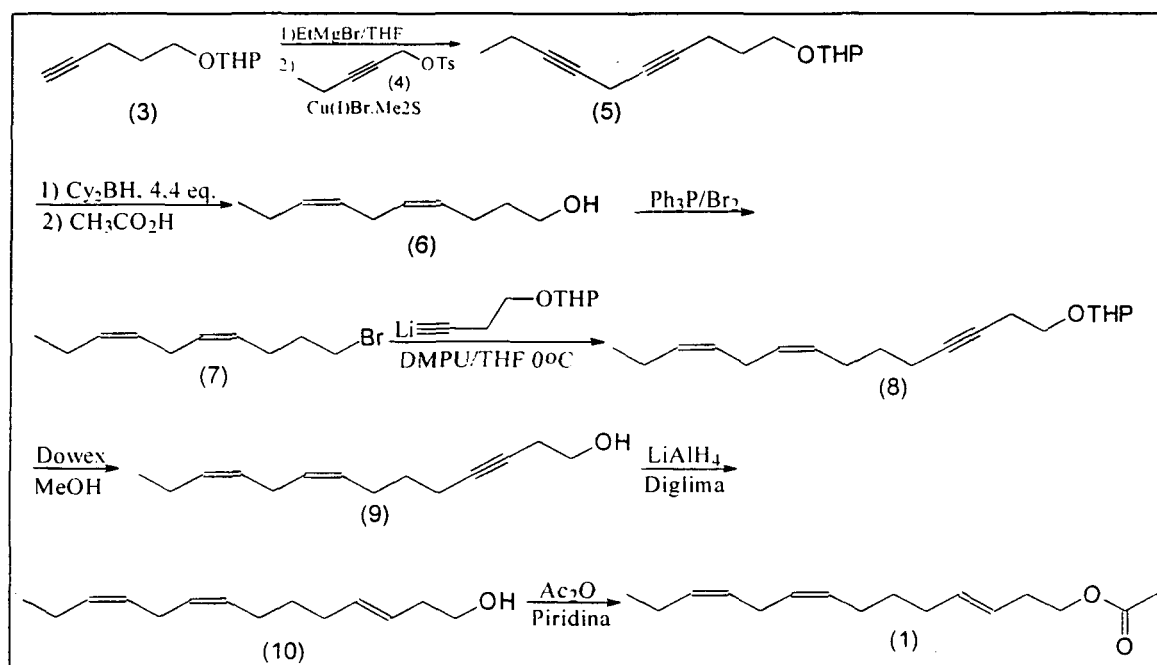


Figura 7 - Estruturas dos componentes químicos do feromônio sexual de *Tuta absoluta*.

I.10. SÍNTESES PUBLICADAS

I.10.1. SÍNTESE DO COMPONENTE MAJORITÁRIO [ACETATO DE (3E, 8Z, 11Z) 3, 8, 11-TETRADECATRIENILA (1)]

A única síntese descrita na literatura para o componente majoritário (1) (Esquema 2), realizada por Attygalle *et al.* apresenta um total de 12 etapas e rendimento global de 7%. O baixo rendimento obtido deve-se à transformação do álcool (6) para o brometo (7) (19,9 %) ¹⁶.

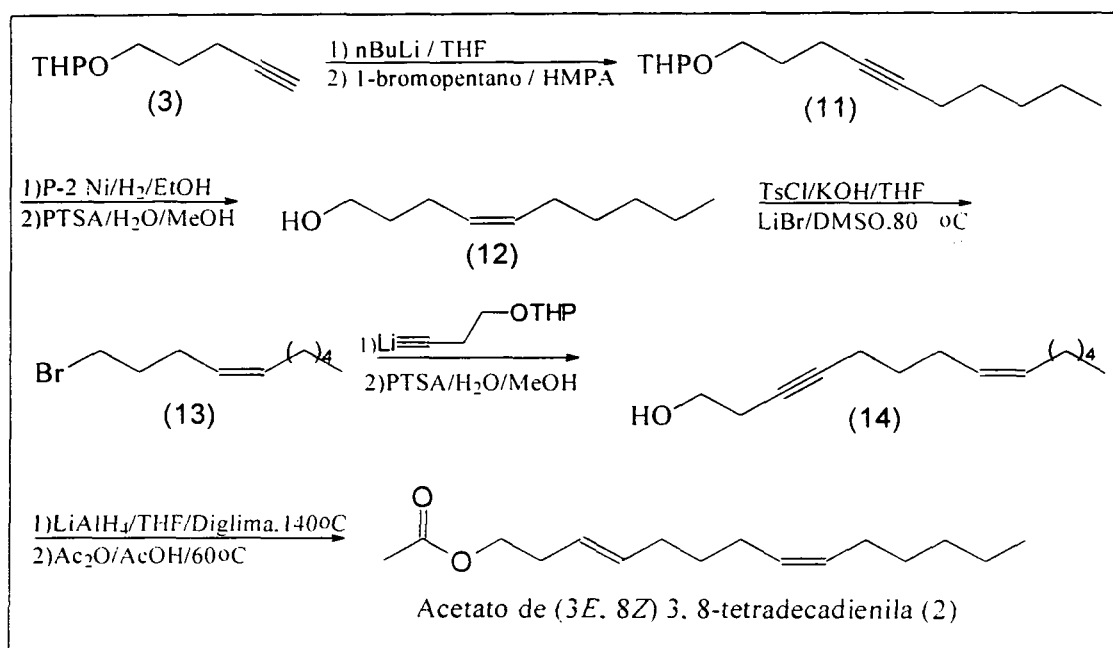


Esquema 2 – Síntese descrita para o acetato de (3E.8Z.11Z)-3.8.11-tetradecatrienila (1).

I.10.2. SÍNTESE DO COMPONENTE MINORITÁRIO [ACETATO DE (3E, 8Z)]

3, 8 –TETRADECADIENILA (2)]

Para o estereoisômero ativo, componente minoritário, existe uma síntese descrita, realizada por Gripink *et al.* ³⁶, apresentando um total de 10 etapas, não sendo descrito o rendimento global. A síntese do estereoisômero ativo está descrita no Esquema (3).



Esquema 3–Síntese descrita em literatura para o acetato de (3*E*,8*Z*)-3,8-tetradecadienila (2).

II. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo um estudo sintético para formação do acetato de (3*E*, 8*Z*, 11*Z*)-3,8,11-tetradecatrienila (1) e a síntese do acetato de (3*E*, 8*Z*)-3,8-tetradecadienila (2), componentes majoritário e minoritário, respectivamente, do feromônio de atração sexual da praga *Tuta absoluta*, visando preparações com menores número de etapas reacionais, comparando-se com as descritas em literatura (Figura 7).

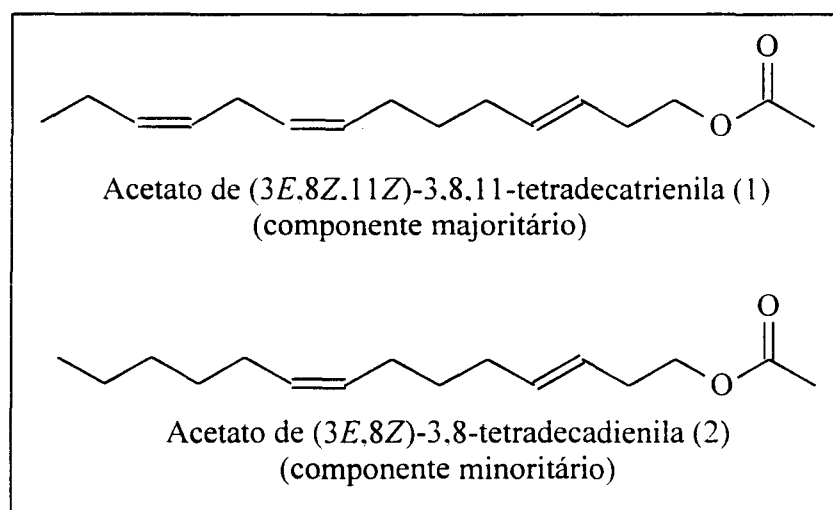
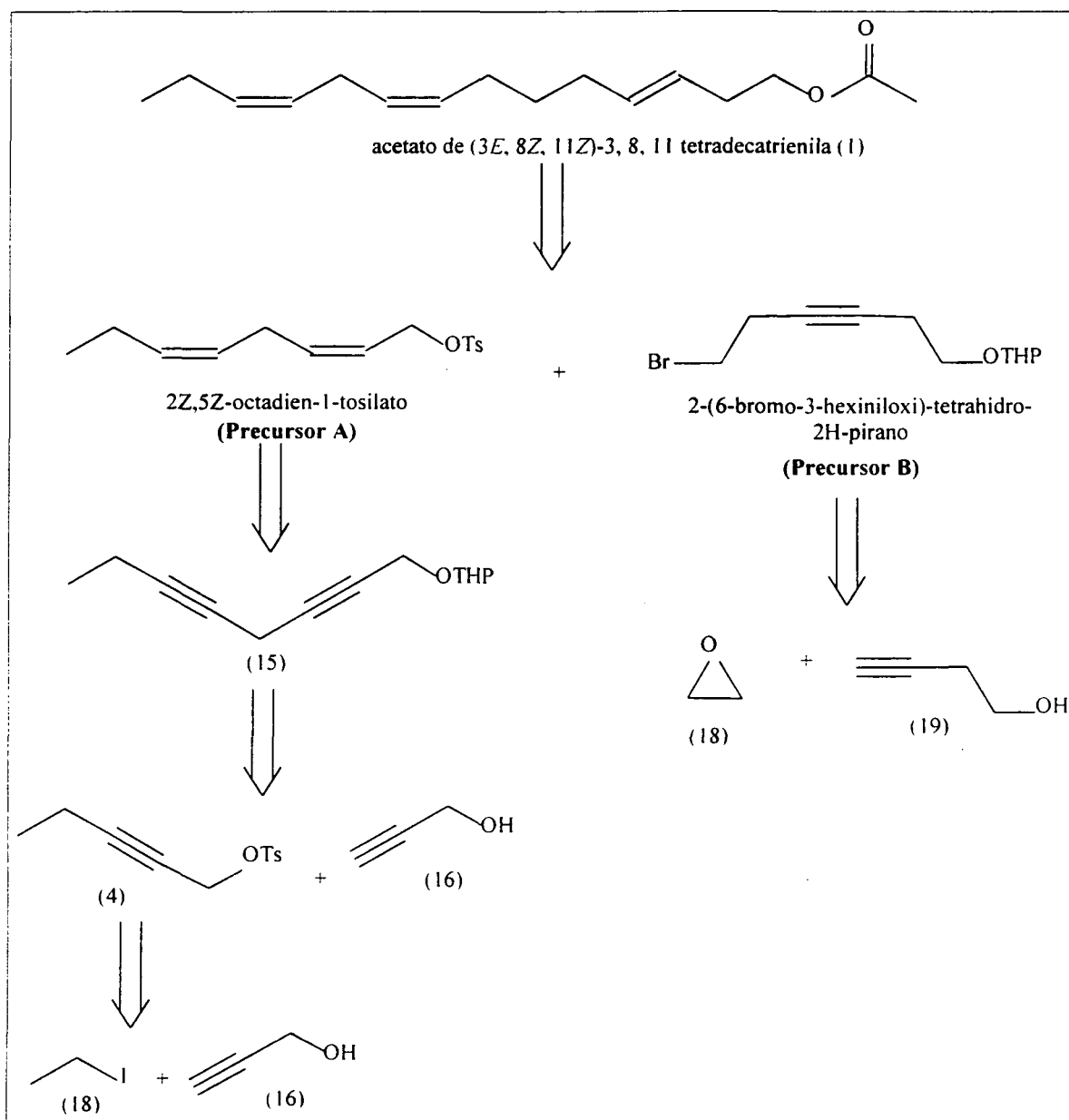


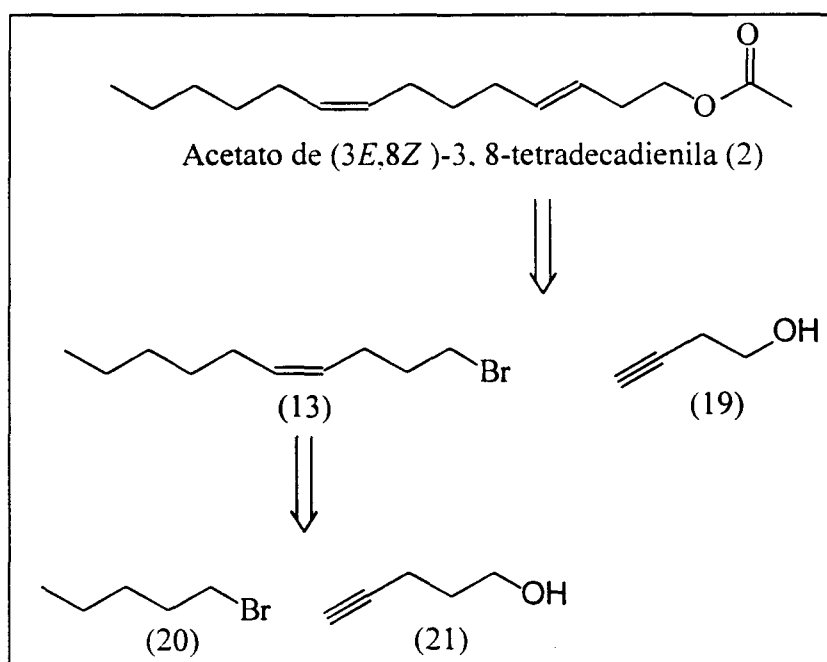
Figura 7 – Componentes do feromônio de atração sexual de *Tuta absoluta*.

II.1. ANÁLISE RETROSSINTÉTICA.

As análises retrossintéticas visualizadas inicialmente para a síntese do acetato de (3*E*.8*Z*.11*Z*)-3,8,11-tetradecatrienila (1) e acetato de (3*E*.8*Z*)-3,8-tetradecadienila (2), estão ilustradas nos Esquemas 4 e 5, respectivamente.



Esquema 4 – Análise retrossintética para o acetato de (3*E*.8*Z*.11*Z*)-3,8,11-tetradecatrienila (1).

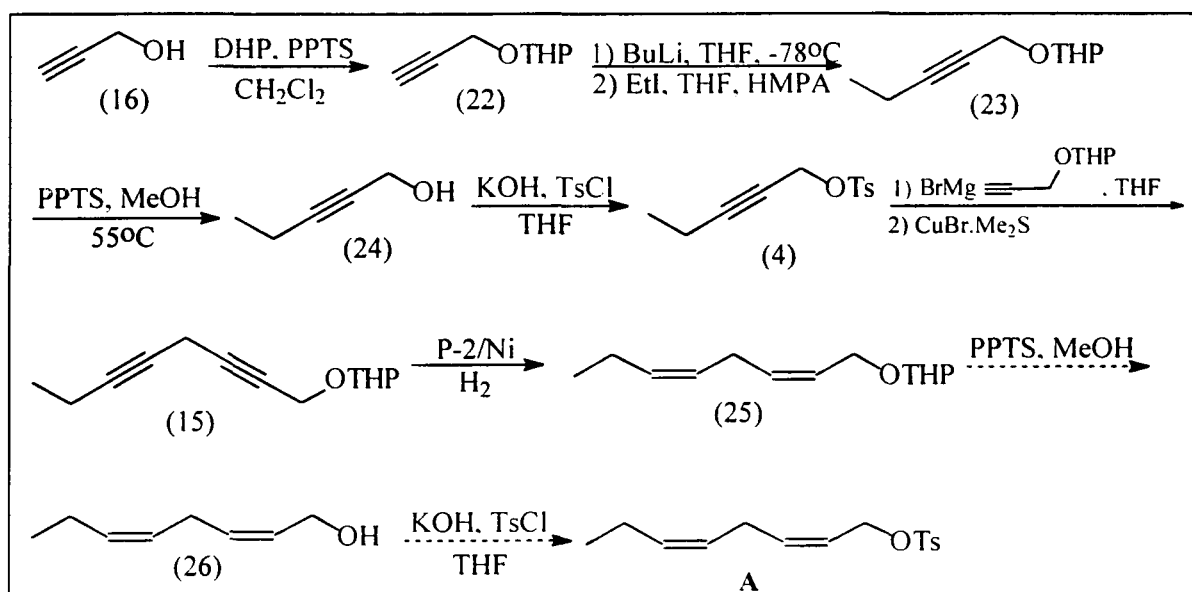


Esquema 5 – Análise retrossintética para o acetato de (3*E*, 8*Z*)-3, 8-tetradecadienila (2).

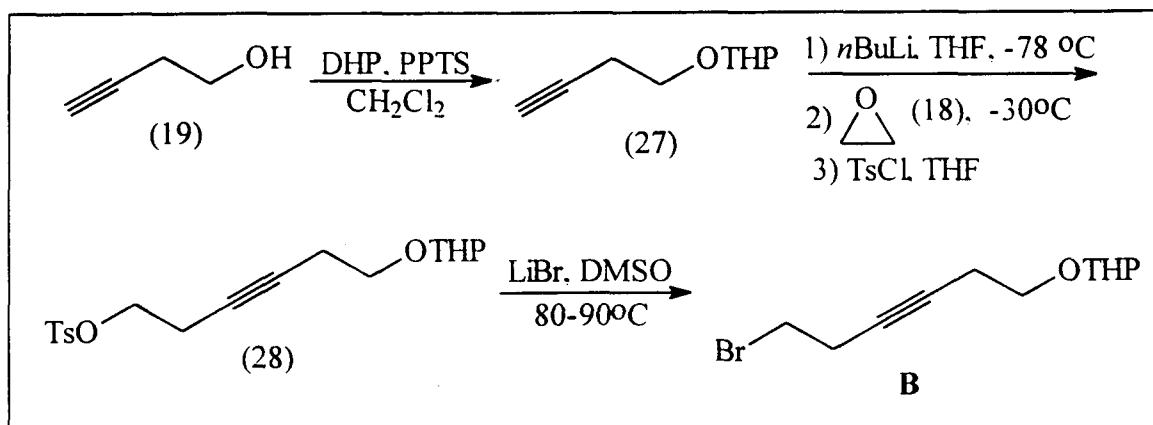
II.2. PROPOSTA SINTÉTICA

II.2.1 PROPOSTA SINTÉTICA PARA O ACETATO DE (3*E*,8*Z*,11*Z*)-3,8,11-TETRADECATRIENILA

A rota sintética proposta para a síntese do acetato de (3*E*,8*Z*,11*Z*)-3,8,11-tetradecatrienila seria realizada através da formação de dois precursores (A e B), visualizada através dos Esquemas 6 e 7, respectivamente.

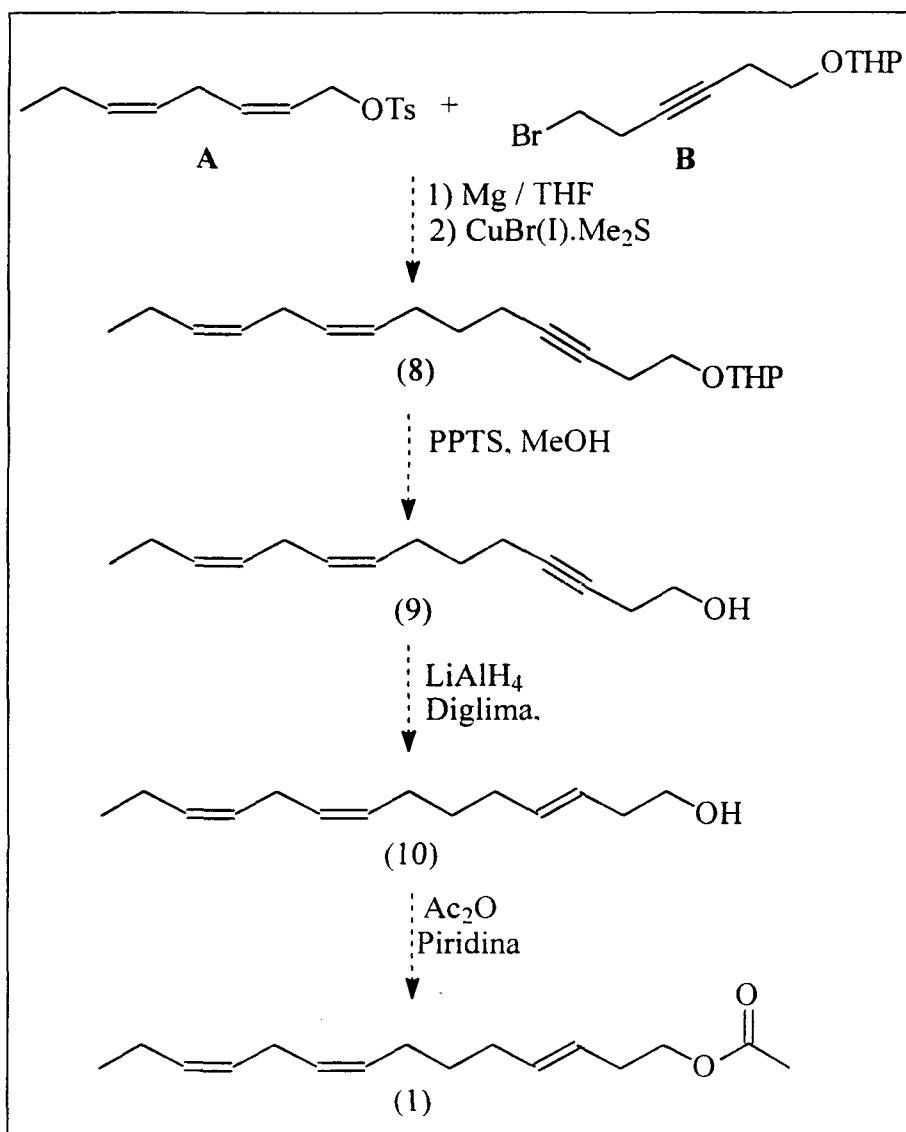


Esquema 6 – Rota sintética proposta para síntese do precursor A.



Esquema 7 - Rota sintética proposta para síntese do precursor B.

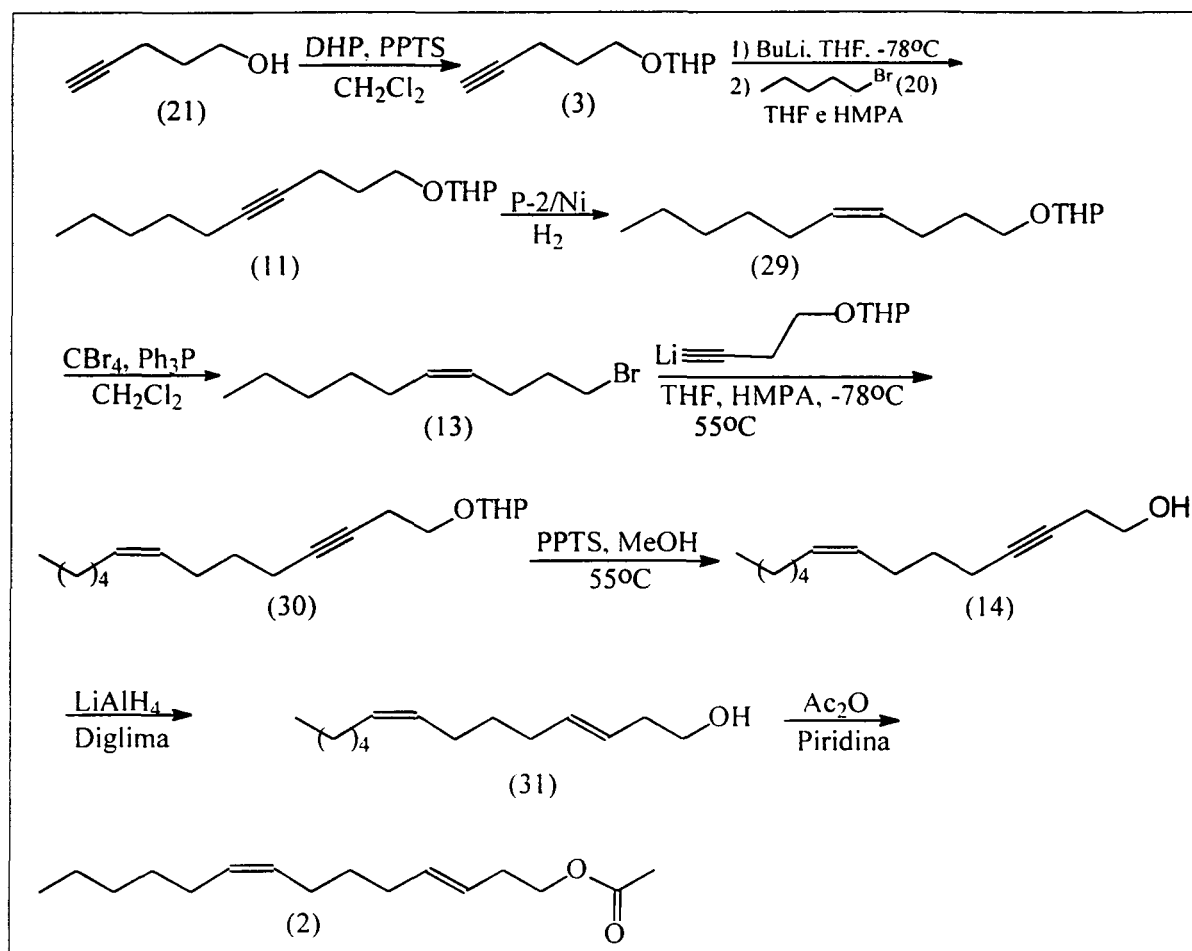
A etapa chave da síntese seria o acoplamento entre os precursores **A** e **B**, levando ao intermediário (8), que seria convertido no feromônio (1) conforme as etapas mostradas no Esquema (8).



Esquema 8 – Acoplamento dos precursores **A** e **B** e conclusão da síntese.

II.2.2. PROPOSTA SINTÉTICA PARA O ACETATO DE (3E,8Z)-3,8-TETRADECADIENILA (2).

A rota sintética proposta para a síntese do acetato de (3E,8Z)-3,8-tetradecadienila (2) está representada através do Esquema 9.

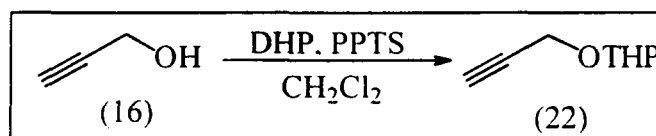


Esquema 9 – Rota sintética proposta para formação do acetato de (3E,8Z)-3,8-tetradecadienila (2).

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

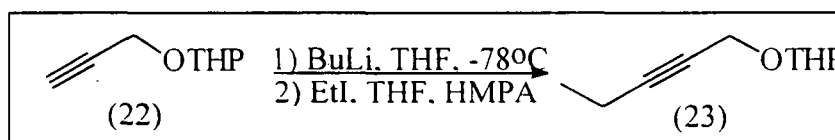
III.1.1. PREPARAÇÃO DO PRECURSOR A

A proteção do 2-propin-1-ol (16) foi realizada utilizando DHP, tendo como catalisador PPTS^{38,39} (Esquema 10), fornecendo o composto (22) em 92.3 % de rendimento.



Esquema 10 – Proteção do 2-propin-1-ol (16).

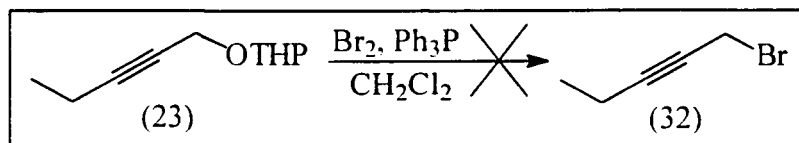
A partir do 2-(2-propiniloxy)-tetrahydro-2H-pirano (22) foi preparado o composto (23), através da alquilação com iodo etano em THF, com HMPA^{37,40} como co-solvente, sendo este obtido em 97 % de rendimento (Esquema 11).



Esquema 11 – Alquilação do 2-(2-propiniloxy)-tetrahydro-2H-pirano (22).

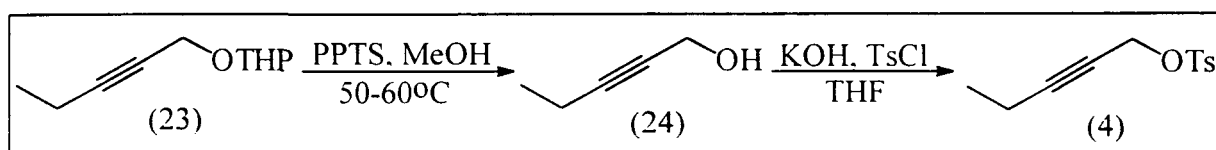
Na tentativa de obtenção do composto (15) (p. 32), testou-se várias condições para a preparação do brometo (32). Utilizou-se para esta transformação, Br₂ / PPh₃^{41,42} em CH₂Cl₂ (Esquema 12). Observou-se através de CCD a formação de vários compostos.

possivelmente devido a presença de bromo molecular que não tenha sido complexado à trifenilfosfina, levando a formação de diferentes produtos.



Esquema 12 – Tentativa de formação do 1-bromo-2-pentino (32).

Diante das dificuldades em se obter o composto (32), optou-se em transformar o composto (23) em um tosilato. Primeiramente foi feita a hidrólise do grupo protetor do composto (23), utilizando PPTS e MeOH sob refluxo³⁸, obtendo composto (24) em 94,5 % de rendimento. O tosilato (4) foi preparado utilizando KOH e TsCl em THF³⁷, sendo obtido em 92,3 % de rendimento (Esquema 13). Através do espectro de RMN ¹H, foi possível observar dois dubletos na região de 7-8 ppm (p. 95), referentes aos hidrogênios aromáticos, confirmando a formação do tosilato (4).

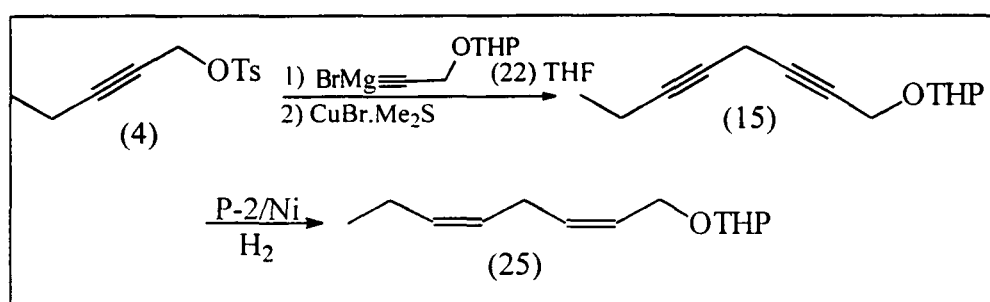


Esquema 13 – Preparação do tosilato (4).

O tosilato (4) foi submetido a uma reação de acoplamento com o ânion do 2-(2-propiniloxy)-tetrahydro-2H-pirano (22), gerado através da reação com brometo de etil magnésio^{16,43,44}, na presença do complexo CuBr(I).Me₂S (Esquema 14). O composto (15) resultante do acoplamento, não pode ser isolado e purificado, pois foi observado que este se decompunha durante a purificação [por cromatografia em coluna cromatográfica. Após o

término do acoplamento, observado por CCD, o produto da reação foi extraído e submetido à reação de hidrogenação.

Como a estrutura do feromônio apresenta duplas ligações com estereoquímica Z, foi usado como catalisador o P-2 Níquel⁴⁵⁻⁴⁷. Este catalisador reduz triplas ligações à duplas ligações com estereoquímica Z com alta estereoseletividade (200Z : 1E). O rendimento obtido do composto (25) foi de 36 % para as duas etapas (Esquema 14).



Esquema 14 – Formação do 2-[(2Z,5Z)-2, 5-octadieniloxi]-tetrahidro-2H-pirano (25).

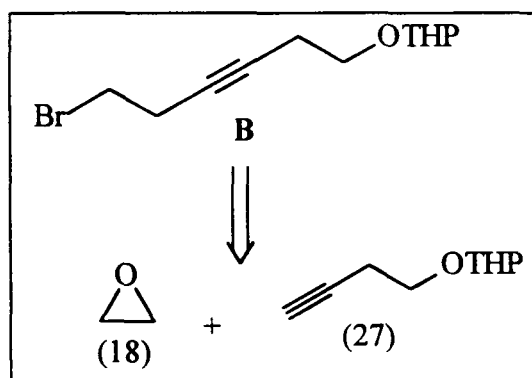
A formação das duplas ligações do composto (25) pode ser confirmada através da expansão do espectro do espectro de RMN ^1H (Figura 9), onde foi possível verificar as duplas ligações com estereoquímica relativa Z.

Os sinais na região de 5.60 – 5.55 δ , aparece como um conjunto de sinais referente à sobreposição dos hidrogênios da dupla ligação nas posições 5 e 6. Mesmo com a sobreposição de sinais foi possível reconhecer um padrão de acoplamento da ordem de 10 Hz, referente aos hidrogênios de dupla ligação com estereoquímica Z.

Através do conjunto de sinais na região de 5.46 – 5.21 δ , também pode-se identificar uma constante de acoplamento de 10.6 Hz, característica de hidrogênios de dupla ligação com estereoquímica Z, sendo estes das posições 2 e 3.

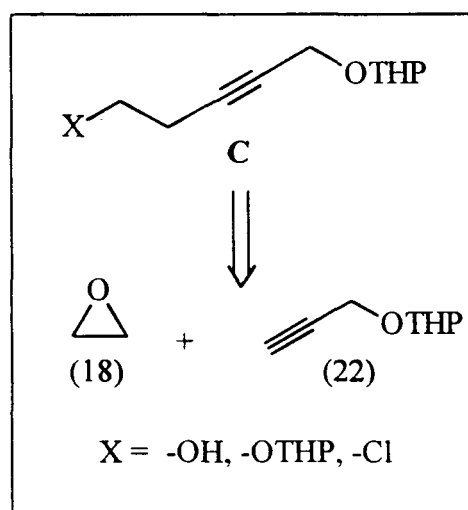
III.1.2. PREPARAÇÃO DO PRECURSOR B

A preparação do precursor foi visualizada inicialmente através da seguinte análise retrossintética, abaixo (Esquema 16).



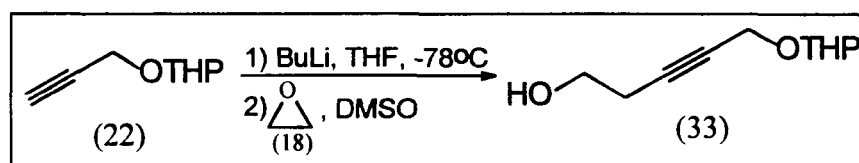
Esquema 16 – Análise retrossintética para formação do precursor B.

Devido ao maior custo do álcool (27) os estudos iniciais foram realizados com o composto (22) que levaria à formação do composto C (Esquema 17) que apresenta similaridade com o precursor B.



Esquema 17 – Análise retrossintética para formação do precursor C.

Foram feitas tentativas com o composto (22) na reação de abertura do óxido de etileno³⁷ (18) para formação do álcool (33) (Esquema 18), sendo que este poderia posteriormente ser transformado num brometo, similar ao precursor B. Na literatura³⁷ existem exemplos deste tipo de transformação, onde os rendimentos são superiores a 90 %. Estes resultados não foram alcançados, talvez devido à dificuldade de se trabalhar com o óxido de etileno que apresenta baixo ponto de ebulição (10°C). Sendo que o melhor rendimento obtido foi de 42%



Esquema 18 – Reação de abertura do óxido de etileno utilizando o composto (22).

Na tentativa de otimizar o rendimento da reação foi construída um sistema (Fig. 10), que possibilitaria a secagem, destilação e a adição do óxido de etileno diretamente ao meio reacional.

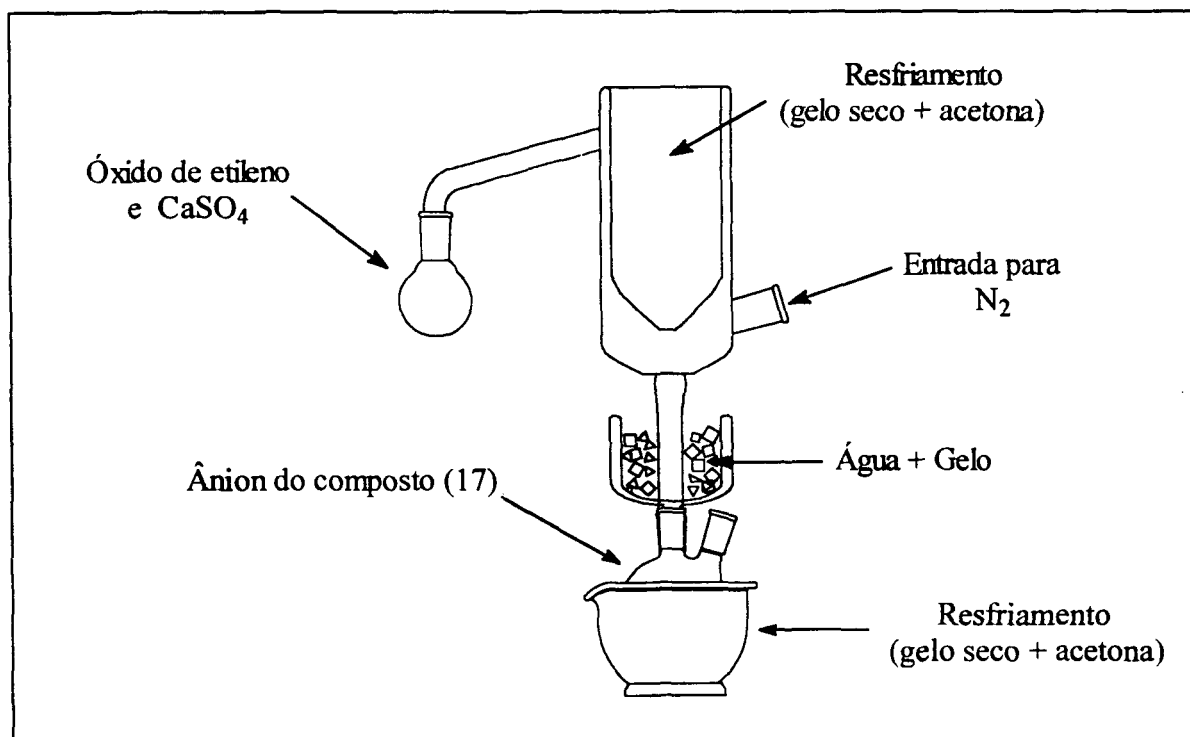


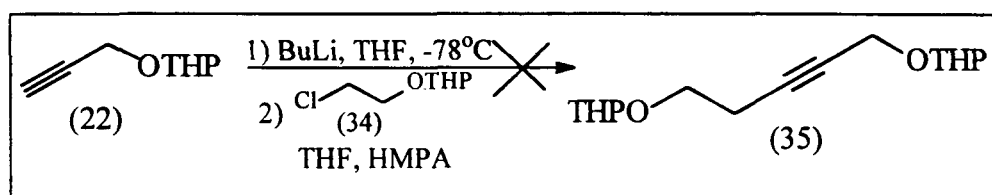
Figura 10 – Equipamento de secagem e destilação do óxido de etileno.

Mesmo empregando este equipamento, não houve alteração nos rendimentos obtidos, permanecendo em torno de 40 %.

Para se melhorar a obtenção do composto modelo C, optou-se em continuar a síntese através de uma rota sintética alternativa, que permitiria a obtenção de melhores resultados.

III.1.2.1. REAÇÃO DE HOMOLOGAÇÃO COM 2-(2-CLOROETANO)-TETRAHIDRO-2H-PIRANO (34)

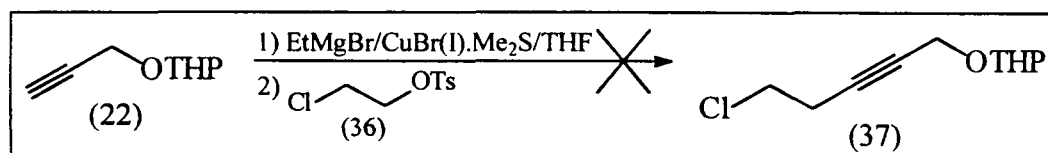
Como alternativa, foi realizada a reação de homologação do 2-(2-cloroetano)-tetrahydro-2H-pirano (34) com o ânion do composto (22)³⁷ (Esquema 19). Esta alternativa não produziu o resultado esperado, sendo isolado apenas os materiais de partida.



Esquema 19 – Tentativa de preparação do composto (35).

Experimentou-se fazer o deslocamento do tosilato (36) (Esquema 20), modificando assim o grupo abandonador da reação anterior.

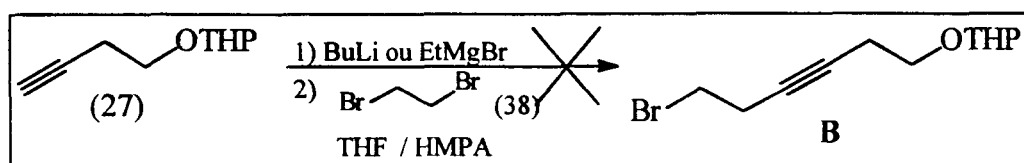
Utilizou-se o ânion gerado composto (22), a partir do reagente Grignard^{16,43}, na presença do complexo CuBr(I).Me₂S. No entanto, o ânion não foi suficientemente nucleofílico para promover o deslocamento do tosilato e formar o composto (37). A reação foi repetida, sendo recuperado o material de partida em todas as tentativas.



Esquema 20 – Tentativa de formação do composto (37).

III.1.2.2. REAÇÃO DE HOMOLOGAÇÃO COM 1,2-DIBROMO ETANO (38).

Foi testada a reação de acoplamento do 1,2-dibromo-etano (38) com o ânion do 2-(3-butiloxi)-tetrahidro-2H-pirano (27) (Esquema 21). Vários testes foram realizados na tentativa de se substituir um do brometos ⁴⁸, com o ânion formado a partir do composto (27). Na preparação do ânion, utilizou-se butil lítio (-78°C) ou EtMgBr a temperatura ambiente ou a -20°C, mas não obteve-se êxito em nenhuma das reações executadas.



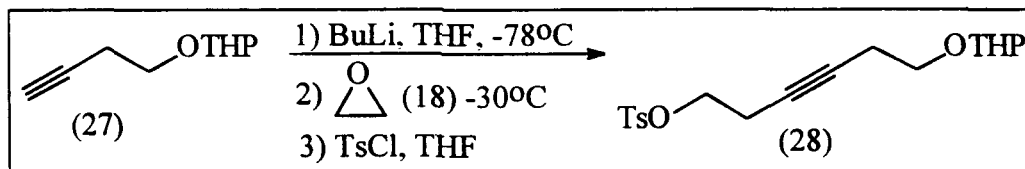
Esquema 21 – Tentativa de formação do precursor B.

III.1.2.3. REAÇÃO DE ABERTURA DO ÓXIDO DE ETILENO COM O COMPOSTO (27)

Com os resultados insatisfatórios observados anteriormente decidiu-se voltar a estudar a reação de abertura do óxido de etileno, pois esta, apesar do baixo rendimento, levaria a formação do precursor B.

A reação foi repetida várias vezes, na presença e ausência do DMSO e foi observado que este não modificava sensivelmente o progresso da reação, então optou-se em retirá-lo.

Uma maneira de diminuir o número de etapas seria a captura do ânion com cloreto de *p*-toluenosulfonila. O melhor resultado obtido foi de 26% (Esquema 22). Este tosilato (28) poderia posteriormente ser transformado em um brometo.

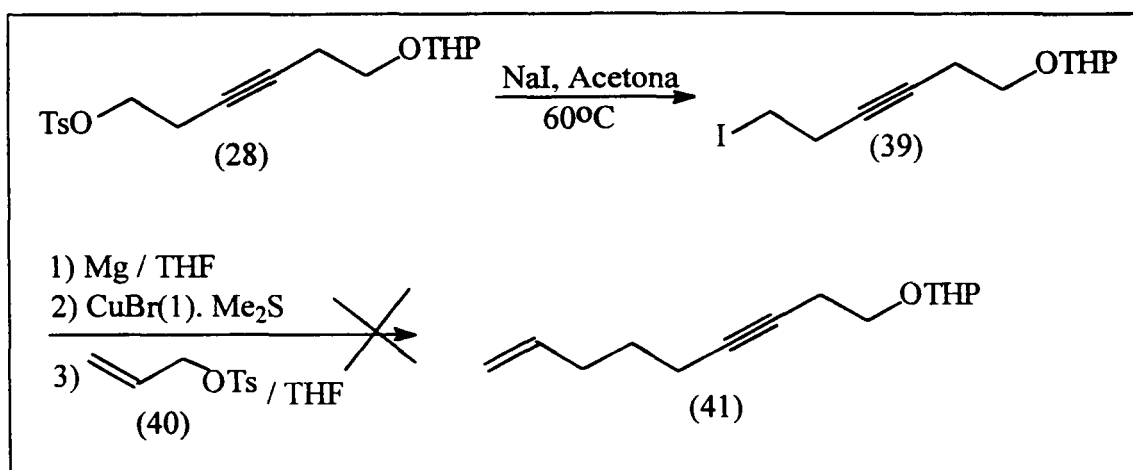


Esquema 22 – Reação de abertura do óxido de etileno.

III.1.2.4. TENTATIVA DE HOMOLOGAÇÃO DO COMPOSTO (39) COM O TOSILATO ALÍLICO (40)

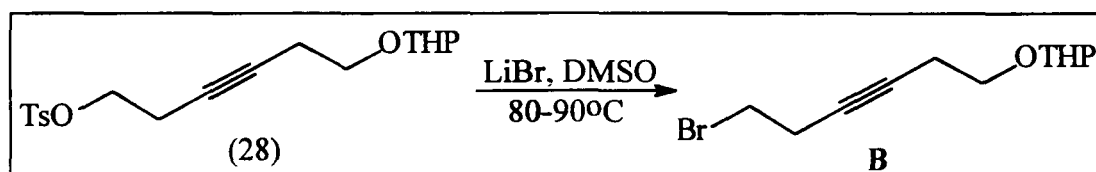
Para testar a viabilidade do acoplamento dos precursores A e B, foi feito o acoplamento dos compostos (39) com o composto (40) (Esquema 23).

A partir do composto (28) preparou-se o iodeto (39), com NaI e acetona sob refluxo⁴⁹ (Esquema 23). Tentou-se fazer o acoplamento deste iodeto (39) com o tosilato alílico⁵⁰ (40), que teria uma estrutura semelhante ao tosilato do precursor A. No entanto, não foi possível fazer o acoplamento, pois o Grignard do iodeto (39)^{16,45} não foi formado. Apenas foram isolados os materiais de partida.



Esquema 23 – Tentativa de acoplamento do composto (39) ao tosilato alílico (40).

O tosilato (28) foi transformado no brometo B, em 81 % de rendimento, utilizando LiBr e DMSO³⁷ sob refluxo (Esquema 24).



Esquema 24 – Formação do precursor B.

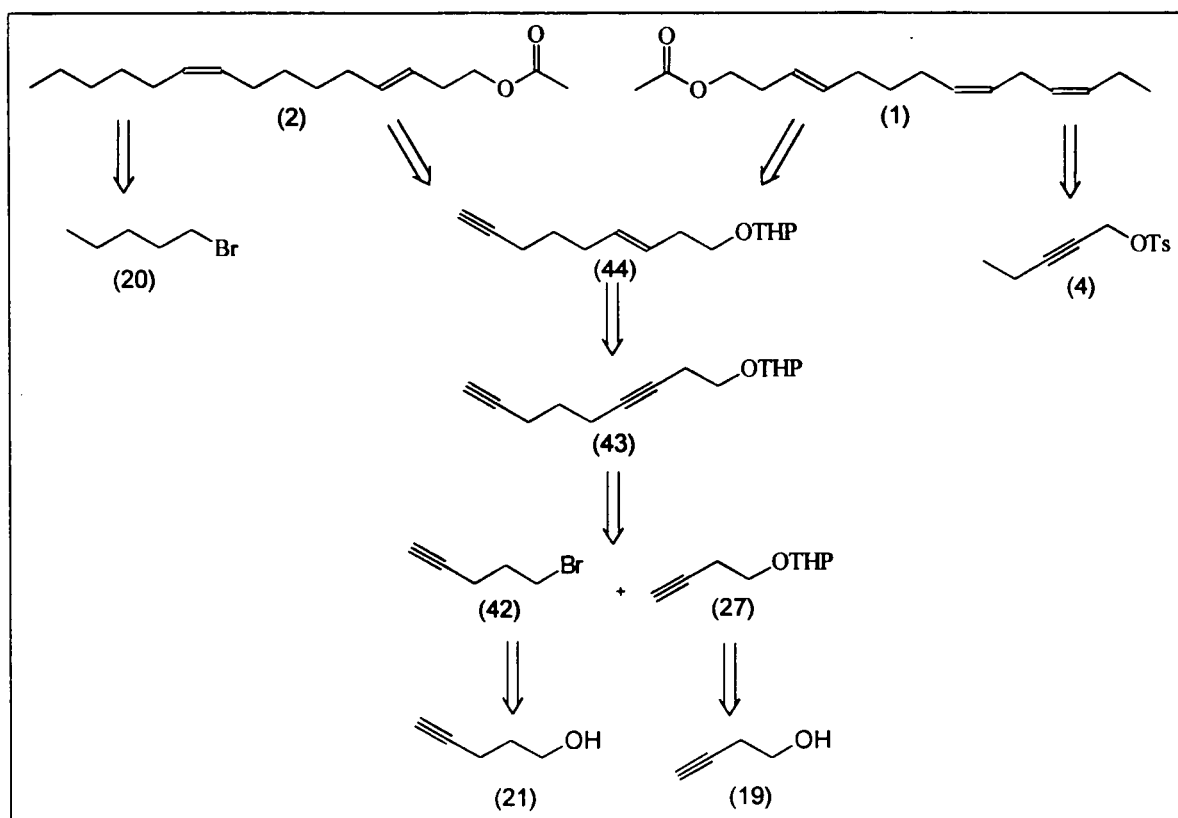
Este composto (B) poderia ser utilizado para fazer o deslocamento do tosilato (precursor A) então concluir a síntese do feromônio.

III.1.2.4. CONCLUSÃO DA SÍNTESE DO COMPONENTE MAJORITÁRIO

Devido as dificuldades em se preparar o precursor B para o teste da reação de acoplamento, e concluir a proposta sintética, decidiu-se sintetizar o componente minoritário do feromônio, para que este pudesse ser submetido a testes de campo pelo Prof. Evaldo F. Vilela, em Viçosa (MG), para se determinar a melhor relação entre os componentes majoritário e minoritário

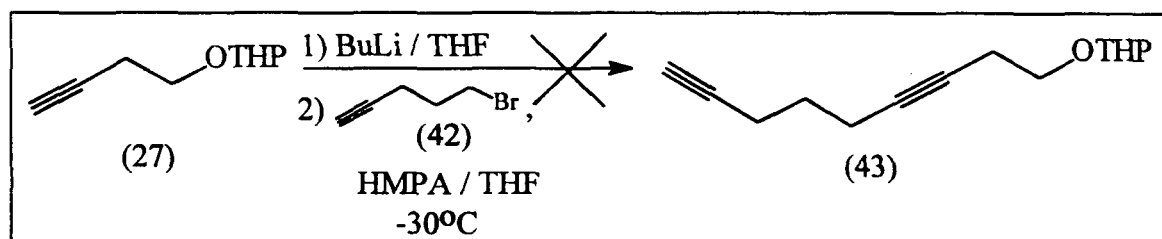
III.1.3. TENTATIVA DE SÍNTESE DE UM PRECURSOR PARA FORMAÇÃO DOS COMPONENTES MAJORITÁRIO E MINORITÁRIO DO FEROMÔNIO

A análise retrossintética para a formação dos dois componentes do feromônio sexual de *Tuta absoluta* foi visualizada inicialmente através do esquema (25).



Esquema 25 – Análise retrossintética proposta para formação dos dois componentes dos feromônio.

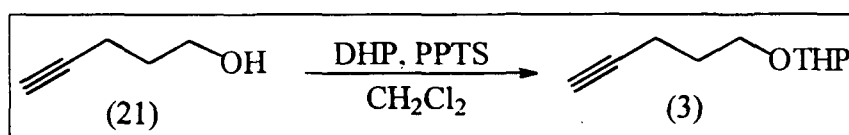
Foi realizado a tentativa de acoplamento do 1-bromo-4-pentino (42) ao 2-(3-butilinoxi)-tetrahydro-2H-pirano (27) (Esquema 26). No entanto não se obteve êxito no acoplamento, recuperando-se apenas o material de partida, o que inviabilizou a continuidade do planejamento sintético.



Esquema 26 – Tentativa de formação do composto (43).

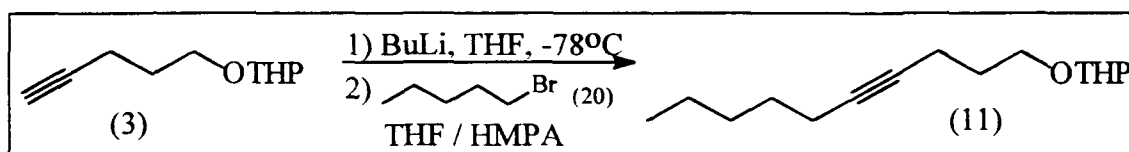
III.2. SÍNTESE DO COMPONENTE MINORITÁRIO DO ATRAENTE SEXUAL DE *TUTA ABSOLUTA*

A síntese do componente minoritário foi iniciada pela proteção do 4-pentin-1-ol (21), utilizando DHP tendo como catalisador PPTS^{38,39} e CH₂Cl₂ como solvente com rendimento de 88,4 % (Esquema 27). A ausência da absorção na região de 3400 cm⁻¹ no espectro de IV foi indicativo da formação do produto desejado, sendo confirmado através de análise de RMN ¹H (p. 89).



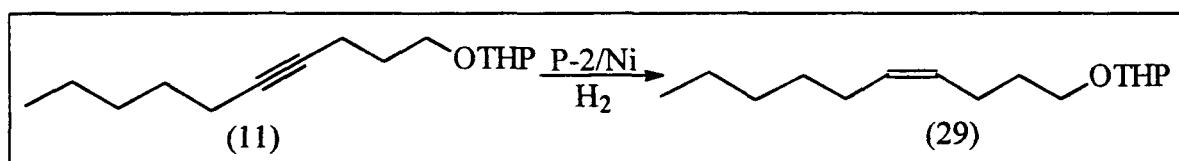
Esquema 27 - Proteção do 4-pentin-1-ol (21).

O composto formado, 2-(4-pentiniloxi)-tetrahidro-2H-pirano (3), foi submetido à alquilação com 1-bromo-pentano (20), empregando butil lítio, em THF, com HMPA^{37,40} como co-solvente, obtendo 78 % de rendimento (Esquema 28). Através do material puro, foi possível confirmar a alquilação do composto (3), para o qual no espectro de RMN ¹³C observa-se o aumento de sinais referentes aos metilenos e a metila adicional (p. 106).



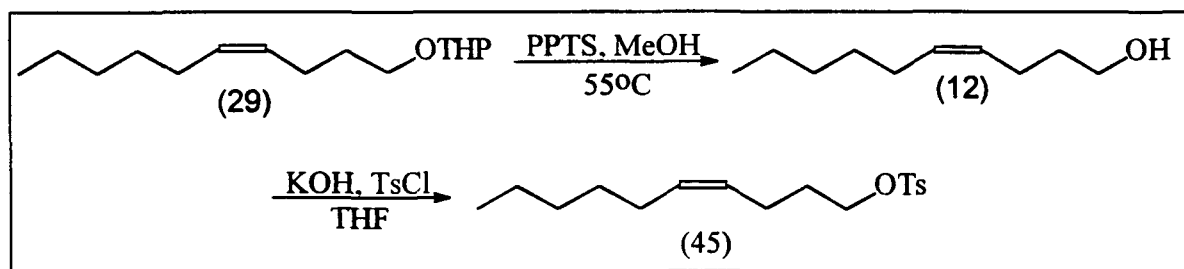
Esquema 28 – Preparação do composto (11).

O 2-(4-deciniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (11), foi submetido à redução estereosseletiva da tripla ligação, utilizando P-2/Ni⁴⁵⁻⁴⁷ como catalisador, com rendimento de 74,8 % (Esquema 29). Através do espectro RMN ¹H, foi possível verificar a formação da dupla ligação devido ao sinais na região de 5,36 – 5,26 δ, no entanto não conseguiu-se obter dados sobre a constante de acoplamento da dupla ligação que pudesse comprovar a estereoquímica da mesma, uma vez que se observa um espectro de segunda ordem. Porém a análise do tosilato (45), obtido a partir do composto (29), a ser apresentado a seguir, possibilitou a confirmação da estereoquímica Z.



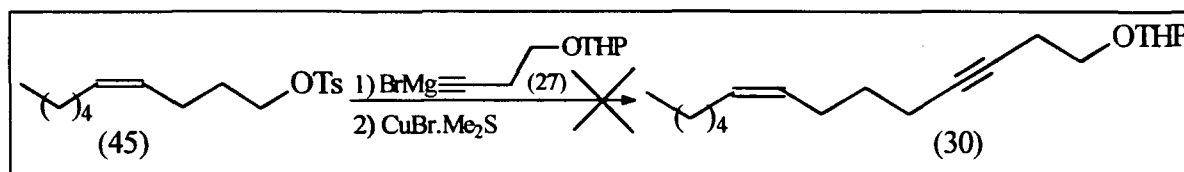
Esquema 29 – Preparação do composto (29).

A hidrólise do composto (29) foi feita utilizando PPTS e MeOH³⁹ sob refluxo, formando o (4Z)-4-decen-1-ol (12) em 80,7 % de rendimento, que foi transformado no (4Z)-4-decen-1-tosilato³⁷ (45), com um rendimento de 83,2 % (Esquema 30). Com a formação deste tosilato (45), foi possível confirmar a estereoquímica Z da dupla ligação. Na análise do espectro RMN ¹H, na região de 5,0 a 5,4 ppm, verifica-se dois duplos triplos tripletos, com constantes de acoplamento de 10,9 Hz, 7,30 Hz e 1,5 Hz, sendo a constante de acoplamento de 10,9 Hz característica de acoplamento de hidrogênios de dupla ligação em configuração Z.



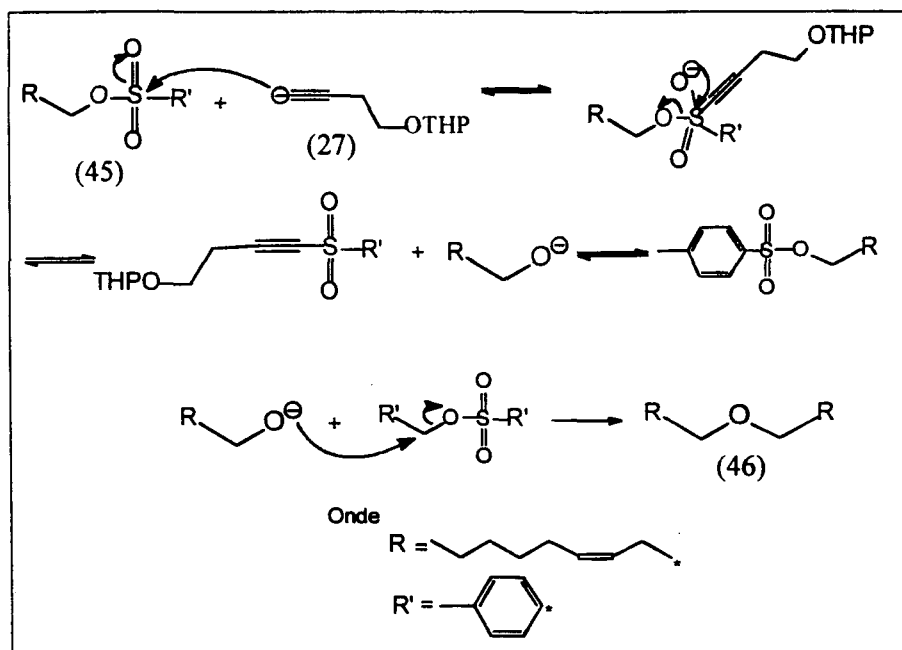
Esquema 30 – Preparação do tosilato (45).

O composto (45) foi submetido à reação de acoplamento com o ânion do 2-(1-butilinilo)-tetrahydro-2H-pirano (27) gerado a partir do reagente de Grignard¹⁶, utilizando o complexo CuBr(I).Me₂S (Esquema 31).



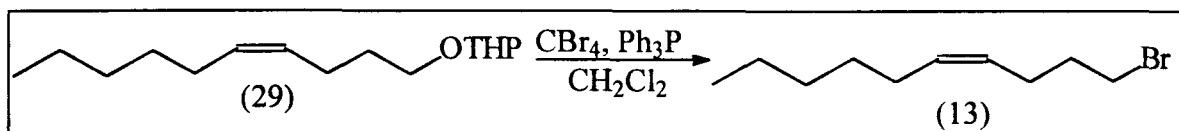
Esquema 31 – Tentativa de formação do composto (30).

O produto principal da reação foi isolado e analisado através de RMN ¹H (80 MHz) e IV e identificado como sendo o éter do tosilato (45) e não o produto do acoplamento desejado. Possivelmente o ânion do composto (27) reagiu com o enxofre do tosilato, liberando o alcóxido que por sua vez reagiu com outra molécula do composto (45) formando o éter (46) (Esquema 32).



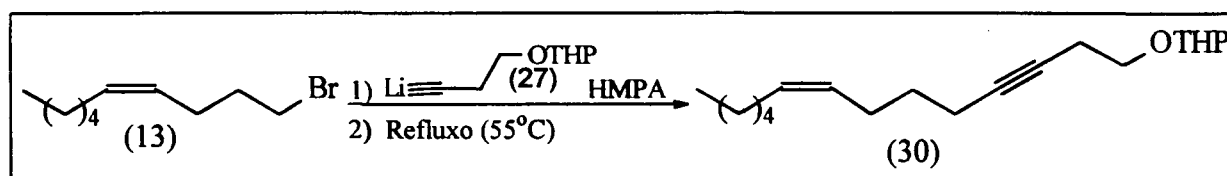
Esquema 32 – Possível mecanismo de formação do éter (46).

Para contornar o problema da reação de acoplamento, foi feito a transformação do composto (29) em um brometo⁵⁰, utilizando CBr_4 , Ph_3P em CH_2Cl_2 (Esquema 33). O 1-bromo-4Z-deceno (13) foi obtido em rendimento de 71 %. Sendo este confirmado através RMN 1H 80 MHz, o qual verificou-se o desaparecimento dos sinais do grupo protetor.



Esquema 33 – Formação do brometo (13).

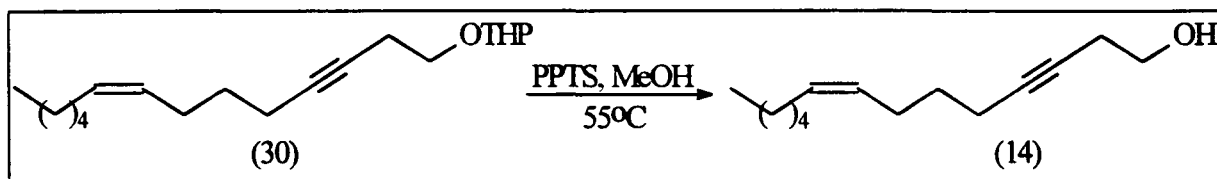
O acoplamento do 1-bromo-4Z-deceno (13) com o 2-(1-butilinoxi)-tetrahydro-2H-pirano (27), foi então efetuado através do ânion acetilênico gerado a partir de butil lítio a -78°C em THF, com HMPA como co-solvente, posteriormente submetido a refluxo (Esquema 34).



Esquema 34 – Formação do composto (30).

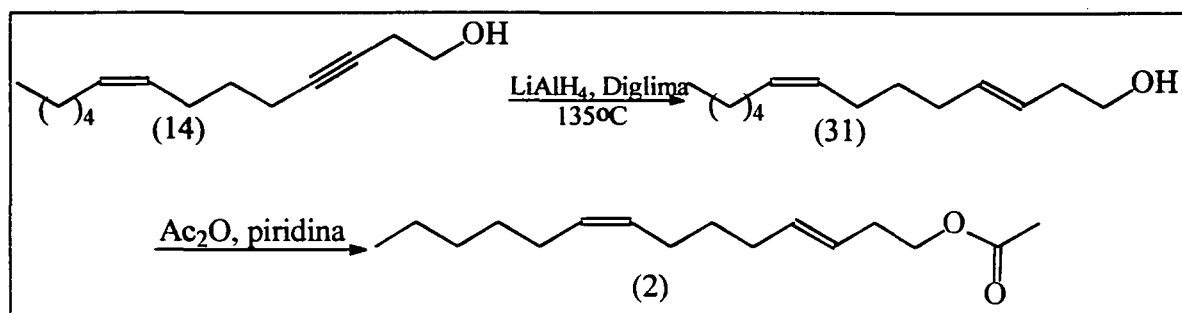
O produto da reação não foi completamente isolado e caracterizado por RMN ^1H e ^{13}C , devido as dificuldades de separação deste e do 1-bromo-4Z-deceno (13). A comprovação do acoplamento foi observado através da mistura em espectro de RMN ^1H em 80 MHz e análises cromatográficas (CCD e CG).

Com a comprovação da formação do composto (30), a mistura resultante foi submetida a hidrólise do grupo tetrahidropiranyl, empregando PPTS em MeOH^{38} sob refluxo (Esquema 35), obtendo-se o composto (14) em rendimento de 60,6 %, a partir do composto (13).



Esquema 35 - Formação do composto (14).

O composto (14) foi reduzido utilizando hidreto de lítio e alumínio em diglima sob refluxo à temperatura de $130 - 140^\circ C$, obtendo o composto (31). Este foi diretamente acetilado, utilizando anidrido acético e piridina¹⁶, obtendo-se assim o acetato de (3*E*, 8*Z*)-3,8-tetradecadienila (2) em 78,7% (Esquema 36).

Esquema 36 – Formação do acetato de (3*E*, 8*Z*)-3,8-tetradecadienila (2).

A presença das duplas ligações no produto obtido foi confirmada através da análise do espectro de RMN 1H (Figura 9), sendo verificado as duplas ligações com estereoquímica relativa *E* e *Z*.

Os sinais na região de 5,55 – 5,41 ppm se desdobram como um duplo triplete, com uma constante de acoplamento de 15,9 Hz, sendo este valor característico de acoplamento de hidrogênios de dupla com estereoquímica E. Na região de 5,39 – 5,21 ppm, com integração para três hidrogênios, aparece um conjunto de sinais, para um dos hidrogênio da dupla ligação E e os dois hidrogênios da dupla ligação Z. Os sinais na região de 5,39 – 5,30 ppm, referem-se a um dos hidrogênios da dupla ligação em E, apresentando uma constante de acoplamento de 15,9Hz.

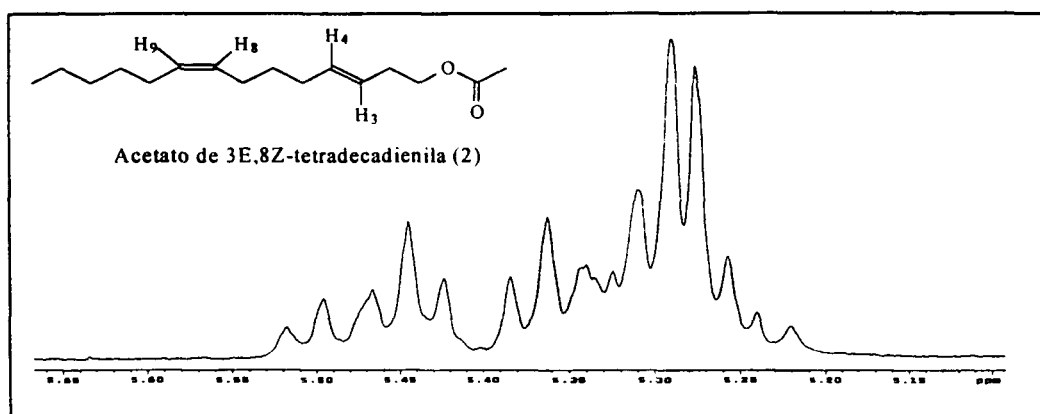


Figura 9 – Expansão do espectro de RMN ¹H do acetato de (3E,8Z)-3,8- tetradecadienila (2) na região de duplas ligações.

III.2.1. CONCLUSÃO DA SÍNTESE DO COMPONENTE MINORITÁRIO

A síntese para a formação do acetato de 3E,8Z-tetradecadienila foi realizada no total de 8 etapas, enquanto a síntese descrita na literatura apresenta 10 etapas. A redução de duas etapas na síntese realizada, foi viabilizada pela transformação direta do composto (29) para o brometo (13), evitando a desproteção do composto (29) e transformação no brometo (14). Esta síntese apresentou rendimento global de 17,7 %.

V. PARTE EXPERIMENTAL

V.1. GENERALIDADES

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram registrados em espectrômetro Varian 300 MHz (UEM – Maringá PR), Brucker AC- 200 (UFSCar – São Carlos SP) e Bruker AC 80 (UFPR – Curitiba PR). Foram utilizados os solventes CCl_4 e CDCl_3 e como padrão interno TMS.

Os valores de deslocamentos químicos são referidos em unidade de δ e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). As áreas dos picos foram obtidas por integração eletrônica e para as multiplicidades dos sinais foram adotadas as seguintes abreviações:

- s – Singleto
- d – Dubleto
- t – Tripleto
- q – Quarteto
- m – Mutipleto
- dd – Duplo dubleto
- dt – Duplo tripleto
- tt – Triplo tipto
- qt – Quarteto
- qi – Quinteto

Os espectros de absorção na região do infra vermelho (IV) foram registrados em espectrômetro BOMEM. modelo MB-100 com transformada de Fourier.

As análises cromatográficas foram efetuadas em um cromatógrafo a gás SHMADZU GC modelo 14B com registrador C-R6A.

O espectro de massa foi realizado utilizando um cromatógrafo a gás GCQ – Finningan, coluna HP – Pona Carbowax (50 m).

As cromatografias em camada delgada (CCD) analítica foram realizadas em placas de vidro de 2,5 por 7 cm, utilizando sílica gel 60G (Merck-Darmstadt), tendo como eluentes hexano, éter de petróleo, éter etílico e acetato de etila, em diferentes proporções, sendo reveladas em iodo molecular.

As separações foram feitas por cromatografia em coluna empregando-se sílica gel 60 e 60 H (Merck-Darmstadt).

Os solventes (hexano, éter de petróleo, éter etílico, diclorometano, acetato de etila) utilizados foram tratados⁵⁴.

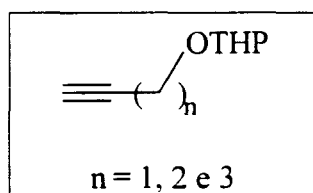
Para concentrar as soluções orgânicas foram utilizados evaporadores rotativos, operando a pressão reduzidas (~ 30 mmHg).

Foram utilizados sulfato de magnésio e sulfato de sódio anidros para secar as fases orgânicas.

Os procedimentos experimentais relatados referem-se aos melhores resultados obtidos.

V.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

V.2.1. Proteção dos álcoois: 2-propin-1-ol (16), 3-butin-1-ol (19) e 4-pentin-1-ol (21).



A um balão contendo o álcool 2-propin-1-ol (16) (1,69 g – 30 mmol), PPTS (0,75 g – 3 mmol) e CH_2Cl_2 (30 mL), foi adicionado lentamente DHP (2,77 g – 33 mmol) à temperatura de 0°C , sob atmosfera de nitrogênio. A solução foi agitada durante 6 horas à temperatura ambiente e transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de cloreto de sódio, secada com sulfato de sódio e o solvente evaporado foi à pressão reduzida. O produto da reação foi destilado a pressão reduzida, obtendo-se 3,9 g do 2-(2-propiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (22), em 92,3 % de rendimento. O mesmo procedimento foi empregado na proteção dos álcoois 3-butin-1-ol (19) e 4-pentin-1-ol (21), levando a obtenção de 3,9 g (84,4 % de rendimento) do 2-(2-butiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (27) e 2,97 g (88,4 % de rendimento) do 2-(4-pentiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (3).

2-(2-propiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (22).

♦ Espectros páginas 84 a 86.

RMN ^1H (200MHz) δ : 4.78 – 4.85 (m, 1H); 4.20 (dd, $J = 2.4\text{Hz}; 3.6\text{Hz}$, 2H); 3.76 – 3.90 (m, 1H); 3.46 – 3.60 (m, 1H); 2.40 (t, $J = 2.4\text{ Hz}$, 1H); 1.45 – 2.00 (m, 6H).

RMN ^{13}C (50 MHz) δ : 96.75; 79.71; 73.95; 61.89; 53.90; 30.14; 25.27; 18.93.

IV ($\nu_{\text{máx}}$, filme, cm^{-1}): 2944; 2867; 2112; 1711; 1444; 1025; 660.

2-(2-butiloxi)-tetrahidro-2H-pirano (27).

♦ Espectros páginas 87 a 89.

RMN ^1H (200MHz) δ : 4.62 (t, $J = 3,2\text{ Hz}$, 1H); 3.70 – 3.90 (m, 2H); 3.40 – 3.63 (m, 2H); 2.46 (dt, $J = 2.6\text{ Hz}; 7,0\text{Hz}$, 2H); 1.95 (t, $J = 2.6\text{ Hz}$, 1H); 1.40 – 1.89 (m, 6H).

RMN ^{13}C (50MHz) δ : 98.65; 81.31; 69.14; 65.44; 62.08; 30.45; 25.35; 19.85; 19.29.

IV ($\nu_{\text{máx}}$, filme, cm^{-1}): 2993, 2874; 217; 1735; 1444; 1027; 637.

2-(4-pentiniloxi)-tetrahidro-2H-pirano (3).

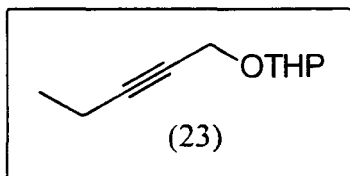
♦ Espectros páginas 90 a 92.

RMN ^1H (300MHz) δ : 4.54 (t, $J = 3,02\text{ Hz}$, 1H); 3.85 – 3.66 (m, 2 H); 3.48 – 3.36 (m, 2 H); 2.24 – 2.30 (dt, $J = 2.5\text{ Hz}; 7,12\text{ Hz}$, 2 H); 1.84 – 1.42 (m, 9 H).

RMN ^{13}C (75MHz) δ : 97.76; 83.53; 68.63; 65.1; 60.83; 30.32; 28.53; 25.43; 18.84; 15.20.

IV ($\nu_{\text{máx}}$, filme, cm^{-1}): 3289; 2946; 2212; 1734; 1443; 1035; 629.

V.2.2. Preparação do 2-(2-pentiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (23).



A um balão seco e sob atmosfera de N_2 , contendo 2-(2-propiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (22) (2,8 g – 20 mmol) e THF anidro (12 mL) a -78°C , foi adicionado lentamente uma solução de $n\text{-BuLi}$ (1,3 mol/L) em hexano (16,9 mL – 22 mmol) deixando sob agitação por 30 minutos. Após este período, foi transferido via cânula uma solução de iodo etano (3,27 g – 21 mmol), HMPA (3,56 g – 20 mmol) e THF (8 mL), sendo permitida que a temperatura atingisse a ambiente. Após 6 horas, foi adicionado éter etílico, a fase orgânica foi então lavada com solução saturada de cloreto de sódio, secada com sulfato de sódio anidro e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O produto foi purificado por cromatografia em coluna utilizando hexano:acetato de etila como eluente na proporção de 12:1, respectivamente. Foi obtido 3.26 g (97 % de rendimento) do 2-(2-pentiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (23).

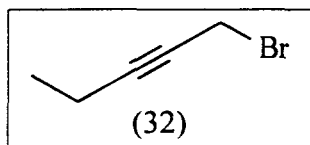
♦ Espectros páginas 93 a 95.

RMN ^1H (300 MHz) δ : 4,81 (t, $J = 3.2$ Hz, 1 H); 4,24 (qt, $J = 2.24$ Hz; 15.35 Hz, 1 H); 4,19 (dt, $J = 2.24$ Hz; 15.36, 1 H); 3,89 – 3,80 (m, 1 H); 3,57 – 3,50 (m, 1 H); 2,67 (qt, $J = 7.46$ Hz; 2.38 Hz, 2 H); 1,90 – 1,50 (m, 6 H); 1,14 (t, $J = 7.67$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (75MHz) δ : 96,70; 87,98; 75,05; 61,90; 54,58; 30,18; 25,26; 18,96; 13,62; 12,34.

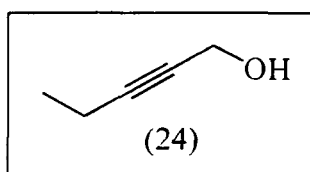
IV ($\nu_{\text{máx}}$, filme, cm^{-1}): 2936, 2871, 2361, 1441, 1354, 1194, 1142, 1120, 1033, 989.

V.2.3. Tentativa de formação do 1-bromo-2-pentino (32).



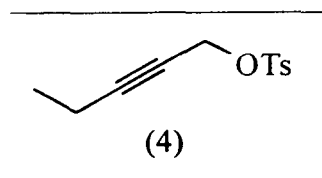
A um balão seco e sob atmosfera de N_2 foi adicionado PPh_3 (0,8 g – 2 mmol) em CH_2Cl_2 seco (3 mL). Após completa dissolução, uma solução de Br_2 (0,1 mL) em CH_2Cl_2 seco (0,5 mL) foi acrescentada, ficando o meio reacional sob agitação durante 20 minutos, levando uma solução alaranjada. Decorrido este período, foi adicionado a temperatura ambiente uma solução do composto (23) (0,336 g – 2 mmol) em CH_2Cl_2 seco (3 mL). Após 12 horas, a solução marrom escura formada, foi adicionada uma solução de NaHCO_3 (solução saturada), e extraiu-se com hexano. O material bruto foi analisado através de CCD observando a formação de vários produtos de difícil purificação, estes produtos não foram isolados.

V.2.4. Preparação do 2-pentin-1-ol (24).



A um balão acoplado a um condensador de refluxo, contendo 1-(tetrahidropiran-2-iloxi)-2-pentino (23) (0,504 g – 3 mmol), PPTS (0,075 g – 0,3 mmol) e MeOH (24 mL) foi colocado em refluxo a temperatura de 50-60°C por 6 horas. Após este período, o solvente foi removido sob pressão reduzida e o produto foi purificado através de coluna cromatográfica, utilizando como solvente hexano: acetato de etila (5:1). Foi obtido 0,238 g do 2-pentin-1-ol (24) em 94,5 % de rendimento.

V.2.5. Preparação do 2-pentin-1-tosilato (4).



A um balão sob atmosfera de N₂, contendo TsCl (4,02 g – 21,1 mmol) foi adicionado THF anidro (30 mL). Após dissolução, adicionou-se o 2-pentin-1-ol (24) (1,47 g – 17,58 mmol), e resfriou-se o meio 0°C. Foi adicionado KOH (4,0 g – 71,43 mmol) pulverizado e seco, permitindo-se a elevação da temperatura solução à temperatura ambiente. Após 2 horas, a solução foi transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi lavada com água, seca sob sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado sob vácuo. O produto da reação foi purificado por cromatografia em coluna utilizando hexano e éter etílico na proporção de 20:1, respectivamente. Sendo obtido 3,84 g do composto (4) em 92 % de rendimento.

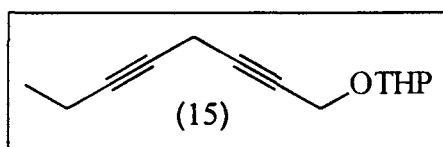
♦ Espectros páginas 96 a 98.

RMN ^1H (300MHz) δ : 7.82 (d, $J = 8.56$ Hz, 2 H); 7.34 (d, $J = 8.19$ Hz, 2 H); 4.69 (t, $J = 2.23$ Hz, 2 H); 2.44 (s, 3 H); 2.10 (qt, $J = 2.23$ Hz; 7.44 Hz, 2 H); 1.00 (t, $J = 7.62$ Hz, 3 H).

RMN ^{13}C (75MHz) δ : 144,96, 133,42; 130.285; 129,75; 128,14; 127,05; 91,72; 71,11; 58,68; 21,45; 12,95; 12,12.

IV ($\nu_{\text{máx}}$, filme, cm^{-1}): 2978, 2932, 2878, 2237, 1592, 1362, 1174, 931, 811, 763, 656.

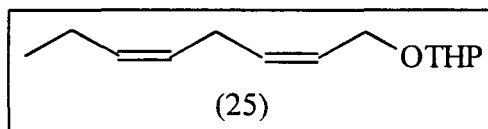
V.2.6. Preparação do 2-(2,5-octadiiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (15).



A um balão seco e sob atmosfera de N_2 , contendo Mg (0,041 g – 1,7 mmol) foi adicionado um cristal de iodo, ficando sob agitação durante 10 minutos. Em seguida acrescentou-se THF anidro (0,3 mL), fez-se a adição de bromo etano (0,174 g – 1,6 mmol) ficando sob agitação até o consumo total do Mg (aproximadamente 20 minutos). Devido ao desprendimento de calor a solução foi eventualmente resfriada com auxílio de um banho de água fria. A um outro balão de duas bocas adaptado com um condensador de refluxo e sob atmosfera de N_2 , contendo 2-(2-propiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (22) (0,196 g – 1,4 mmol) e THF anidro (1 mL), foi adicionado o reagente de Grignard lentamente a temperatura de 0°C . Manteve-se este sistema sob refluxo por aproximadamente uma hora. Esta solução foi transferida via cânula para um balão contendo $\text{CuBr(I).Me}_2\text{S}$ (0,014g) em THF (1,4 mL), sendo agitado por 20 minutos, a temperatura ambiente. A mistura foi resfriada em um banho de gelo (0°C) e uma solução do 2-pentin-1-*p*-toluenosulfonato (4) (0,238 g – 1 mmol) em

THF anidro (0.3 mL) foi adicionada. Depois de 2 horas sob agitação a 0°C, a solução foi agitada a temperatura ambiente por um período adicional de 2 horas. Adicionou-se uma solução de NH_4Cl (saturada): NH_4OH (10%). Após alguns minutos a solução ficou azul. Foi adicionado éter etílico e o produto da reação foi extraída com água, solução de cloreto de sódio. A fase orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O produto bruto foi submetido a reação de hidrogenação, sem posterior purificação.

V.2.7. Preparação do 2-[(2Z,5Z)-2,5-octadieniloxi]-tetrahydro-2H-pirano (25).



Em um balão de duas bocas, acoplado ao sistema de hidrogenação, foi adicionado Ac_2Ni tetrahidratado (0,04 g) e 1.3 mL de EtOH. O sistema foi purgado 2 ou 3 vezes com H_2 . Foi adicionado em seguida uma solução de NaBH_4 pulverizado (0,014 g – 0,37 mmol) em 1 mL de EtOH, a solução instaneamente ficou negra sendo observado evolução de H_2 . Após 10 minutos foi adicionado etilenodiamina (0,087 mL) e o produto da reação de acomplamento. Depois de 12 horas de hidrogenação a mistura foi retirada do sistema de hidrogenação, adicionou-se Celite ficando sob agitação por aproximadamente 5 minutos, sendo em seguida filtrada em coluna contendo sílica gel. Foi adicionado éter, a fase orgânica foi lavada com solução de cloreto de sódio, secada com sulfato de sódio anidro e o solvente foi eliminado sob pressão reduzida. O produto da reação foi purificado

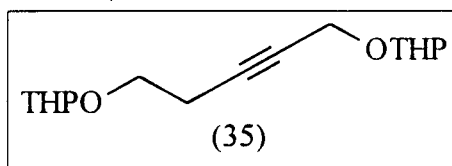
por cromatografia em coluna utilizando como eluente hexano:acetato de etila na proporção de 20:1, respectivamente. Foi obtido 0,088 g do 2-[(2Z,5Z)-2,5-octadieniloxi]-tetrahydro-2H-pirano (25) em 36 % de rendimento, nas duas etapas.

◆ Espectros páginas 99 e 100.

RMN ^1H (300MHz) δ : 5,60 – 5,55 (m, 2 H); 5,46 – 5,21 (m, 2 H); 4,64 (t, J = 3,39 Hz, 1 H); 4,32 – 4,25 (m, 1 H); 4,14 – 4,07 (m, 1 H); 3,93 – 3,85 (m, 1 H); 3,56 – 3,48 (m, 1 H); 2,84 (t, J = 2,84 Hz, 2 H); 2,07 (qi, J = 7,34 Hz, 2 H); 1,88 – 1,50 (m, 6 H); 0,97 (t, J = 7,43 Hz, 3 H).

RMN ^{13}C (75MHz) δ : 132,48; 132,00; 126,62; 126,05; 97,94; 62,63; 62,20; 30,57; 25,71;
25,37; 20,42; 19,39; 14,09.

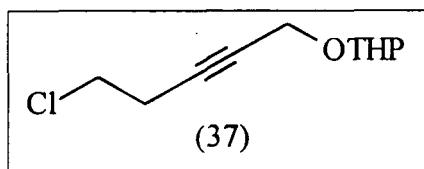
V.2.8. Tentativa de formação do 2-(2-tetrahidro-2H-pirano-2-pentiniloxi)-tetrahidro-2H-pirano (35).



A um balão seco e sob atmosfera de N₂, contendo 2-(2-propiniloxy)-tetrahydro-2H-pirano (22) (0.42 g – 3 mmol) e THF anidro (2 mL) a –78°C, foi adicionado lentamente um solução de *n*-BuLi (1.43 mol/L) em hexano (2.3 mL – 3.3 mmol) deixando-se sob agitação por aproximadamente 20 minutos. Após este período, foi transferido via

cânula uma solução de 2-(2-cloro-etaniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (34) (0,49 g – 3 mmol), HMPA (0,53 g – 3 mmol) e THF (2 mL), sendo permitida que a temperatura do elevasse a ambiente. Após 24 horas adicionou-se éter etílico e a fase orgânica foi lavada com solução saturada de cloreto de sódio, secada com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado. O material bruto foi analisado por CCD não sendo verificada a formação de nenhum produto. O material foi purificado por cromatografia em coluna recuperando os reagentes de partida.

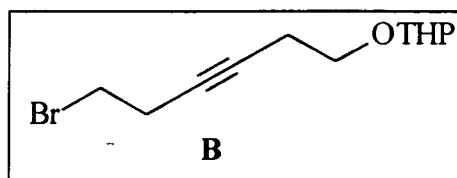
V.2.9. Tentativa de formação do 2-(5-cloro-2-pentiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (37).



A um balão seco e sob atmosfera de N_2 contendo Mg (0,045 g – 1,88 mmol) foi adicionado um cristal de iodo, ficando sob agitação durante 10 minutos. Em seguida acrescentou-se THF anidro (0,3 mL), fez-se a adição de bromo etano (0,17 g – 1,56 mmol) ficando sob agitação até o consumo total do Mg. Devido ao desprendimento de calor a solução foi eventualmente resfriada em um banho de água fria. A outro balão de duas bocas adaptado a um condensador de refluxo e sob atmosfera de N_2 , contendo 2-(2-propiniloxy)-tetrahydro-2H-pirano (22) (0,42 g – 1 mmol) e THF anidro (~1 mL), foi adicionado lentamente a temperatura de 0°C o reagente de Grignard. Manteve-se esse sistema sob refluxo por aproximadamente uma hora. Esta solução foi transferida, via cânula, para um balão contendo $\text{CuBr(I).Me}_2\text{S}$ (0,014g) em THF (1,4 mL), sendo agitado por 20 minutos, a temperatura ambiente. A mistura foi resfriada em um banho de gelo (0°C) e uma solução do

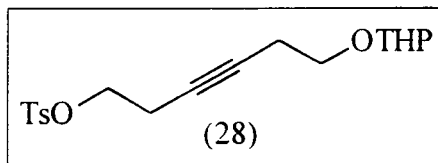
(36) (0,7 g – 3 mmol) em THF anidro (0,3 mL) foi adicionada. Depois de 1 hora sob agitação a 0°C, a solução foi agitada a temperatura ambiente por 2 horas. Adicionou-se uma solução de NH₄Cl (saturada):NH₄OH (10%). Após alguns minutos a solução ficou azul. Foi adicionado éter etílico e o produto da foi extraído com água. solução de cloreto de sódio, a fase orgânica foi então secada com sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O material foi purificado por cromatografia em coluna recuperando os reagentes os partida.

V.2.10. Tentativa de formação direta do precursor B [2-(6-bromo-3-hexiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano].



A um balão seco e sob atmosfera de N₂, contendo o composto (27) (0,77g – 5 mmol) e THF anidro (2,1 mL) a –78°C, foi adicionado lentamente uma solução de *n*-BuLi (2,61 mol/L) em hexano (2,1 mL – 5,5 mmol) deixando-se sob agitação durante 20 minutos. Após este período, foi transferido via cânula uma solução do composto 1,2-dibromo etano (38) (2,81 g – 15 mmol), HMPA (2,6 mL) e THF (2 mL), sendo permitida que a temperatura chegasse a ambiente. Após 24 horas, foi adicionado éter etílico, então a fase orgânica foi lavada com solução saturada de cloreto de sódio, secada com sulfato de sódio anidro e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O material de partida foi então recuperado por cromatografia em coluna.

V.2.11. Preparação do 2-(6-*p*-toluenosulfonato-3-hexiniloxi)-tetrahidro-2H-pirano (28).



A um balão de duas bocas, acoplado ao sistema de destilação para o óxido de etileno, contendo 1-(tetrahidropiran-2-iloxi)-3-butino (27) (1,542 g – 10 mmol), THF (5 mL), foi adicionado lentamente uma solução de *n*-BuLi (2,62 mol/L) em hexano (4,21 mL – 11 mmol) à -78°C , deixando-se sob agitação durante 30 minutos. No balão do sistema de destilação, contendo CaSO_4 seco, reduziu-se a temperatura para -30°C , e adicionou-se o óxido de etileno (18) (0,7 g – 16 mmol), ficando sob agitação durante 20 minutos. Retirou-se o resfriamento do balão do óxido etileno e fez-se sua destilação. Após 12 horas foi feita a adição de TsCl (2,28 g – 12 mmol) em THF anidro (5 mL) a temperatura ambiente. Depois de 3 horas fez-se adição de éter, lavando com solução de cloreto de sódio e a mistura foi secada com sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. A mistura resultante foi purificada por cromatografia em coluna, tendo como eluente hexano : acetato de etila na proporção de 3 : 1, respectivamente. Foi obtido 0,915 g do composto (28) em 26 % de rendimento.

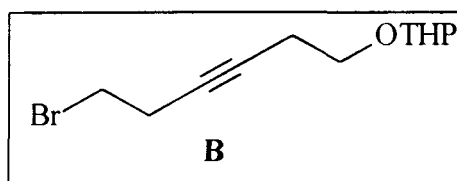
♦ Espectros páginas 101 a 103.

RMN ^1H (300 MHz) δ : 7.76 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H); 7.32 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H); 4.55 (t, $J = 3.3$ Hz, 1 H); 4.07 – 3.96 (m, 2 H); 3.81 – 3.54 (m, 2 H); 3.46 – 3.40 (m, 2 H); 2.53 – 2.44 (m, 5 H); 2.33 (tt, 2.1 Hz, 7.4 Hz, 2 H); 1.88 – 1.44 (m, 6 H).

RMN ^{13}C (75MHz) δ : 143.84; 134,0; 129.57; 129.53; 128,03; 127,9; 97.81; 79.64; 75.00; 67,21; 65,29; 60.96; 30,2; 25,34; 21,44; 19,92; 19,6; 18,85.

IV ($\nu_{\text{máx}}$, filme. cm^{-1}): 2943, 2869, 2356, 1569, 1361, 1178, 1029, 968, 898, 809, 764, 662, 555.

V.2.12. Preparação de 2-(6-bromo-3-hexiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (B).



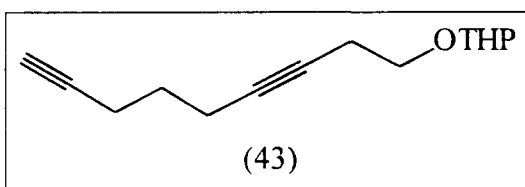
A um balão equipado a um condensador de refluxo e agitação magnética, foram adicionados o tosilato (28) (0,2 g – 0,56 mmol), DMSO seco (2 mL) e BrLi (0,6 g – 0,68 mmol). Refluxou-se a mistura a 70-80°C sob atmosfera de N_2 por 3 horas. À solução foi adicionado éter etílico, lavou-se a fase orgânica com água e solução de cloreto de sódio e secouse sob sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido e o produto foi purificado por cromatografia em coluna utilizando uma mistura de hexano : acetato de etila (20:1) como eluente. Obteve-se 0,16 g do composto (B) em 81 % de rendimento.

♦ Espectros página 104 e 105.

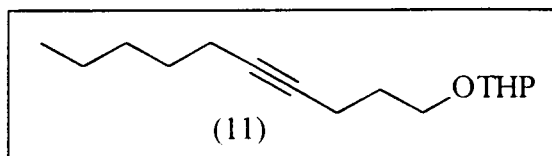
RMN ^1H (300MHz) δ : 4,58 (t, $J = 3,03$ Hz, 1H); 3,72 – 3,66 (m, 2 H); 3,40 (m, 4 H); 2,68 (tt, $J = 2,67$ Hz; 7,68 Hz, 2 H); 2,39 (tt, $J = 2,50$ Hz; 7,15 Hz, 2 H); 1,44 – 1,9 (m, 6 H).

RMN ^{13}C (75MHz) δ : 97.77; 79.46; 77.73; 65.46; 60.87; 30.21; 28.88; 25.39; 23.22; 20.03; 18.82.

V.2.13. Tentativa de formação do 2-(3,8-nonadiiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (43).



A um balão seco e sob atmosfera de N_2 contendo 2-(3-butiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (27) (0,154 g – 1 mmol) e THF anidro (4 mL) a -78°C , foi adicionado lentamente uma solução de $n\text{-BuLi}$ (2,48 mol/L) em hexano (0,44 mL – 1,1 mL) deixando sob agitação por 30 minutos. Após este período foi adicionado uma solução de 1-bromo-4-pentino (42) (0,161 g – 1,1 mmol), HMPA (0,19 g – 1,1 mmol) e THF anidro (0,2 mL), permitindo que a temperatura do meio elevasse à ambiente. Para a adição desta solução foi utilizado um injetor (pump jump), para que a adição fosse feita bem lentamente. Após 24 horas, foi adicionado éter etílico, a fase orgânica foi lavada com solução saturada de cloreto de sódio, seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi removido sob pressão reduzida. Após purificação por cromatografia em coluna, recuperou-se o material de partida.

V.2.14. Preparação do 2-(4-deciniloxi)-tetrahidro-2H-pirano (11).

A um balão sob atmosfera de N_2 , contendo 2-(4-pentiniloxi)-tetrahidro-2H-pirano (3) (1,68 g – 10 mmol) e THF (7 mL) a -78°C , foi adicionado lentamente uma solução de $n\text{-BuLi}$ (2,48 mol/L) em hexano (4,04 mL – 11 mmol) deixando-se sob agitação por 20 minutos. Decorrido este período foi transferida, via cânula, uma solução de 1-bromopentano (1,58 g – 10,5 mmol), HMPA (1,79 g – 10 mmol) e THF (3 mL), permitindo-se que a temperatura chegasse a ambiente. A mistura ficou sob agitação por 12 horas a temperatura ambiente. Após este período foi adicionado éter e a fase orgânica foi lavada com solução saturada de cloreto de sódio, secada com sulfato de sódio anidro e o solvente foi então evaporado em rota-evaporador sob pressão reduzida. O produto da reação foi purificado por cromatografia em coluna utilizando hexano:acetato de etila como eluente na proporção de 10:1, respectivamente. Obteve-se 1,89 g do 2-(4-deciniloxi)-tetrahidro-2H-pirano (11) em 79,5 % de rendimento.

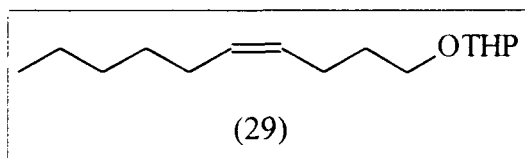
♦ Espectros páginas 106 a 108.

RMN ^1H (300MHz) δ : 4.54 (t, $J = 2.85$ Hz, 1 H); 3.82 – 3.68 (m, 2 H); 3.46 – 3.32 (m, 2 H); 2.21 (tt, 2.4 Hz; 7.1 Hz, 2 H); 2.09 (tt, 2.3 Hz, 7.1 Hz, 2 H); 2.12 – 2.06 (m, 2 H); 1.88- 1.26 (m, 2 H); 0.91 (t, 7.2 Hz, 3 H).

RMN ^{13}C (75MHz) δ : 97.64; 80.16; 79.4; 65.33; 60.60; 30.90; 30.33; 29.12; 28.6; 25.5; 22.1; 18.9; 18.6; 15.55; 13.96.

IV ($\nu_{\text{máx}}$, filme, cm^{-1}): 2925, 2864, 2356, 1141, 1354, 1198, 1137, 1118, 1035, 988, 866.

V.2.15. Preparação do 2-[(4Z)-4-deciniloxi]-tetrahydro-2H-pirano



(29).

A um balão de duas bocas acoplado ao sistema de hidrogenação, foi adicionado Ac_2Ni (0,1 g) e EtOH (1,5 mL), sendo este purgado 2 ou 3 vezes com H_2 . Adicionou-se em seguida um solução de NaBH_4 (0,035 g – 0,92 mmol), EtOH (1,5 mL), com a adição da solução de NaBH_4 a solução ficou preta com evolução de H_2 . Após 10 minutos foi adicionado etilenodiamina (0,22 mL) e 2-(4-deciniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (11) (1,19 g – 5 mmol). Após 12 horas, a mistura foi retirada do hidrogenador, foi adicionado Celite e agitou-se por aproximadamente 5 minutos, filtrou-se em coluna contendo sílica gel. Adicionou-se éter etílico, a fase orgânica foi lavada com solução de cloreto de sódio, seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi eliminado sob pressão reduzida. O produto da reação foi purificado por cromatografia em coluna utilizando como eluente hexano : acetato de etila na proporção de 20:1, respectivamente. Oteve-se 0,89 g do composto (29) em 74.8% de rendimento.

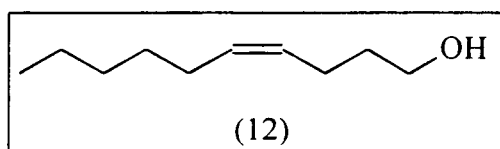
♦ Espectros páginas 109 a 111.

RMN ^1H (300MHz) δ : 5.36 – 5.26 (m, 2 H); 4.51 (t, 3.2 Hz); 3.80 – 3.71 (m, 1 H); 3.65 (dt, $J = 6.6$ Hz; 9.9 Hz, 1 H); 3.46 – 3.38 (m, 1 H); 3.28 (dt, $J = 6.6$ Hz; 9.9 Hz, 1 H); 2.14 – 1.96 (m, 4 H); 1.88 – 1.74 (m, 2 H); 1.68 – 1.44 (m, 6 H); 1.37 – 1.23 (m, 6 H); 0.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 3 H).

RMN ^{13}C (75MHz) δ : 130.26; 129.12; 97.72; 66.21; 60.78; 31.38; 30.41; 29.64; 29.23; 26.97; 25.49; 23.79; 22.43; 19.00; 14.00

IV ($\nu_{\text{máx}}$, filme, cm^{-1}): 2925, 2857, 1447, 1642, 1447, 1346, 1198, 1117, 1029, 866.

V.2.16. Preparação do (4Z) 4-decen-1-ol (12).



A um balão acoplado a um condensador de refluxo foi adicionado o composto (29) (0.94 g – 3.92 mmol), e PPTS (0.1 g – 0.4 mmol) e MeOH (25 mL). A mistura resultante foi aquecida a 55°C durante 5 horas. Após este período, o solvente foi removido sob pressão reduzida e o produto foi purificado através de uma coluna cromatográfica, utilizando com eluente hexano : acetato de etila (5 : 1). Foi obtido 3.16 g do composto (12) em 80.7 % de rendimento.

♦ Espectros páginas 112 e 113.

RMN ^1H (300 MHz) δ : 5.39 (m, 2 H); 3.66 (t, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 2.12 (qt, $J = 7.2$ Hz, 2 H),

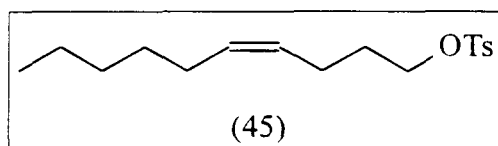
2.02 (qt, $J = 6.6$ Hz, 2 H) 1.63 (qi, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.63 (qi, $J = 6.9$ Hz, 2 H),

1.30 (m, 6 H), 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3 H).

RMN ^{13}C (75 MHz) δ : 130.92; 120.87; 62.64; 32.53; 31.41; 29.27; 27.05; 23.47; 22.44;

13.92.

V.2.17. Preparação do 4Z-decen-1-tosilato (45).



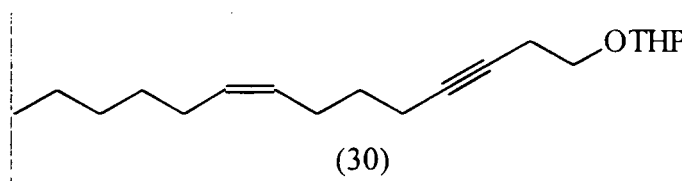
A um balão sob atmosfera de N_2 , contendo TsCl (0,72g – 3,16 mmol) foi adicionado THF anidro (6,3 mL). Após dissolução, adicionou-se o composto (12) (0,49 g – 3,16 mmol) e resfriou-se a mistura a 0°C . Foi adicionado KOH (1,78 g – 1 mmol) seco e pulverizado, permitindo que a temperatura da solução elevasse a ambiente. Após 3 horas, a solução foi transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi lavada com água, secada sob sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O produto da reação foi purificado por cromatografia em coluna utilizando hexano e éter etílico na proporção de 20:1, respectivamente. Foi obtido 0,82 g do composto (45) em 83,2% de rendimento.

♦ Espectros páginas 114 e 115.

RMN ^1H (300 MHz) δ : 7.74 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H); 7.30 (d, $J = 7.88$ Hz, 2 H); 5.34 (m, 1H); 5.20 (m, 1H); 3.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H); 2.45 (s, 3 H); 2.08 (qt, $J = 7.37$ Hz, 2 H); 1.96 (qt, $J = 6.6$ Hz, 2 H); 1.68 (qi, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 1.28 (m, 6 H); 0.89 (t, $J = 6.8$, 3 H).

RMN ^{13}C (75 MHz) δ : 143.55; 134.38; 131.61; 129.44; 127.97; 127.34; 68.78; 31.30; 29.10; 28.79; 26.93; 22.87; 22.40; 21.43; 13.98.

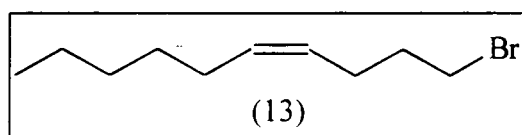
V.2.18. Tentativa de formação do 2-[tetradeca-3-in-(8Z)-8-eniloxi]-tetrahydro-2H-pirano (30).



A um balão, seco e sob atmosfera de N_2 , contendo Mg (0.03 g – 1.2 mmol) foi adicionado um cristal de iodo, ficando sob agitação durante 10 minutos. Em seguida acrescentou-se THF anidro (1 mL), em seguida foi adicionado bromo etano (0.12 g – 1.1 mmol) ficando sob agitação até o consumo total de Mg (aproximadamente 20 minutos). Devido ao desprendimento de calor a solução foi eventualmente resfriada com auxílio de um banho de água fria. A outro balão de duas bocas adaptado com um condensador de refluxo e sob atmosfera de N_2 , contendo 2-(2-butiloxi)-tetrahydro-2H-pirano (27) (0.14 g – 0.9 mmol) e THF anidro (3 mL), foi adicionado o reagente de Grignard lentamente a temperatura de 0°C . Manteve-se esse sistema sob refluxo por aproximadamente uma hora. Esta solução foi transferida via cânula para um balão contendo $\text{CuBr(I).Me}_2\text{S}$ (0.006 g) em

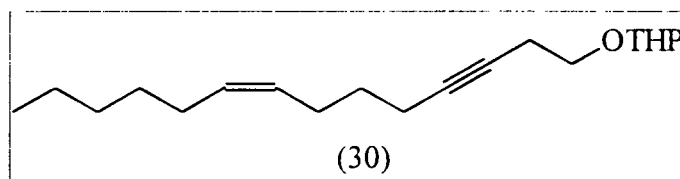
THF (3 mL) sendo agitado por 20 minutos, a temperatura ambiente. A mistura foi resfriada em um banho de gelo (0°C) e uma solução de (4Z)-4-decen-1-tosilato (45) (0.200 g – 0.644 mmol) em THF anidro (1 mL) foi adicionada. Depois de 2 horas sob agitação a 0°C, a solução foi agitada a temperatura ambiente por 6 horas. Foi adicionado uma solução de NH₄Cl (saturada): NH₄OH (10 %), após alguns minutos a solução ficou azul. Foi adicionado éter etílico e o produto da reação foi extraído com água, solução de cloreto de sódio, a fase orgânica foi então secada com sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O produto foi purificado por cromatografia em coluna utilizando hexano: acetato de etila na proporção de 10:1, respectivamente. O produto principal (rendimento não calculado) foi analisado por RMN ¹H e IV, observando a formação do éter.

V.2.19. Preparação do 1-bromo-(4Z)-4-deceno (13).



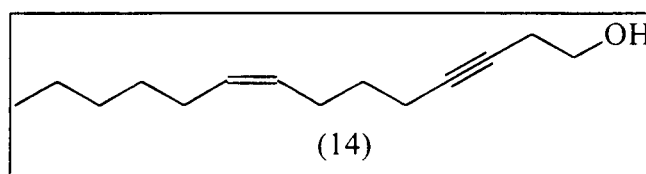
A um balão sob atmosfera de N₂, contendo CBr₄ (1.32 g – 3.97 mmol) foi adicionado o composto (29) (0.62 g – 2.83 mmol) em CH₂Cl₂ (14 mL) anidro. Depois de 10 minutos, sob agitação, a solução foi resfriada a 0°C e foi adicionado Ph₃P (2.08 g – 7.9 mmol), permitindo que a temperatura chegasse a ambiente. A mistura ficou sob agitação, durante à noite. O solvente foi então evaporado e a mistura foi purificada por cromatografia em coluna utilizando como eluente hexano : acetato de etila na proporção de 50:1, respectivamente. Obteve-se 0.40 g o composto (13) em 71 % de rendimento.

V.2.20. Preparação do 2-[tetradeca-3-in-(8Z)-8-eniloxi]-tetrahydro-2H-pirano (30).



A um balão duas bocas acoplado a um sistema de refluxo sob atmosfera de N_2 , contendo 2-(2-butiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (24) (0,206 g – 1,34 mmol), THF (1 mL) a $-78^\circ C$, foi adicionado, lentamente, uma solução de n -BuLi (2,28 mol/L) em hexano (0,64 mL – 1,61 mmol), deixando-se sob agitação por 20 minutos. Decorrido esse tempo, foi adicionado uma solução do brometo (13) (0,3 g – 1,34 mmol), HMPA (0,233 mL) e THF (1mL). Refluxou-se a mistura resultante por 5 horas, a temperatura de 50 - $60^\circ C$. Após este tempo adicionou-se éter, extraiu-se a reação com solução de cloreto de sódio e secou-se com sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O material foi então, submetido à hidrólise do grupo protetor.

V.2.21. Preparação do tetradeca-3-in-(8Z)-8-en-1-ol (14).



A um balão acoplado a um condensador de refluxo contendo a mistura do composto (30), PPTS (0,05 g) e MeOH (5 mL) foi submetido a refluxo uma temperatura de 50 - $60^\circ C$ durante 5 horas. Após este período o solvente foi evaporado e foi realizado a purificação por coluna cromatográfica, utilizando como solvente hexano: acetato de etila

(5:1). Obtendo 0.23 g do tetradeca-3-in-(8Z)-8-en-1-ol (14) em 60.5 % de rendimento (nas duas etapas).

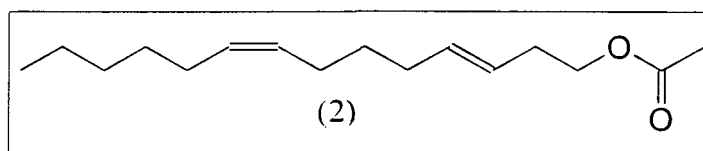
♦ Espectros páginas 116 a 118.

RMN ^1H (300MHz) δ : 5.46 – 5.28 (m, 2 H); 3.67 (q, $J = 5.8$ Hz, 2 H); 2.46 – 2.40 (m, 2 H);
2.21 – 2.08 (m, 4 H); 2.1 (q, $J = 6.74$ Hz), 2 H); 1.81 (t, $J = 7.32$ Hz, 1 H);
1.54 (qt, $J = 7.32$ Hz, 2 H); 1.40 – 1.24 (m, 6 H); 0.89 (t, $J = 6.4$ Hz, 3 H).

RMN ^{13}C (75MHz) δ : 131.10; 128.58; 82.54; 76.44; 61.34; 31.42; 29.30; 28.87; 27.10;
26.20; 23.06; 22.44; 18.11; 13.92.

IV ($\nu_{\text{máx}}$, filme. cm^{-1}): 3338; 2993; 3004; 2852; 1458; 1438; 1371; 1326; 1185; 1047; 854;
721.

V.2.22. Preparação do acetato de (3E, 8Z)-3,8-tetradecadienila (2).



A um balão seco e sob atmosfera de N_2 , contendo o composto (14) (0.275 g – 1.32 mmol) e diglima anidra (4 mL), foi adicionado, lentamente, a temperatura ambiente uma suspensão de LiAlH_4 (0.15 g – 3.95 mmol) em diglima anidra (2 mL). A mistura foi colocada a refluxo durante 5 horas a temperatura de $130 - 140^\circ\text{C}$. Após este período, a mistura foi resfriada em banho de gelo e foi adicionado acetato de etila (3 mL) e HCl concentrado (3 mL). A extraiu-se a mistura com éter etílico, a fase orgânica foi seca com

sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. Ao composto formado foi adicionado anidrido acético e piridina (0.8 mL – 1:2 v/v), deixando sob agitação por ~1 horas a 0°C. Após este período deixou-se a temperatura elevou-se a ambiente (2 horas). Foi adicionado água e extraíndo a fase orgânica com éter etílico, a fase orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por cromatografia em coluna, utilizando como solvente hexano:acetato de etila (10:1). Foi obtido 0,26 g do composto (2) em 78,7 % de rendimento.

♦ Espectros páginas 119 a 122.

RMN ^1H (300 MHz) δ : 5,47 (dt, $J = 6,43$ Hz; 15,3 Hz, 1 H); 5,39 – 5,21 (m, 3 H); 3,99 (t, $J = 7,05$ Hz, 2 H); 2,28 (q, $J = 6,53$ Hz, 2 H); 2,04 – 1,94 (m, 9 H); 1,39 (qi, $J = 7,66$ Hz, 2 H); 1,34 – 1,22 (m, 6 H); 0,89 (t, $J = 7,04$ Hz, 3 H)

RMN ^{13}C (75 MHz) δ : 169,30; 132,97; 130,15; 129,26; 125,54; 63,47; 31,10; 31,95; 31,35; 29,21; 29,05; 27,03; 26,45; 22,41; 20,47; 13,10

IV ($\nu_{\text{máx}}$, filme. cm^{-1}): 2961; 2923; 2850; 1738; 1454; 1361; 1237; 1033; 965; 719; 601

MS (M/z): 252 (M^+). 79 (100 %).

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HEDIN, P. A. *Bioregulators for crop protection and pest control*. **American Chemical Society** Washington. 1994. p. 154-167.
2. SHANI, A. *Will pheromones be the next generation of pesticides*. **Journal of Chemical Education**, v. 59, p. 580-581, 1982.
3. GALLO, D. **Manual de entomologia agrícola**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres Ltda. 1988. p. 172-225.
4. JUTSUM, A. R., GORDON, R. F. S. **Insect pheromones in plant protection**. Great Britain: John Wiley & Sons. 1989.
5. VILELA, E. F.; LUCIA, T. M. C. D. **Feromônios de insetos: biologia, química e emprego no manejo de pragas**. Viçosa-MG: Imprensa universitária da Universidade Federal de Viçosa. 1987.
6. SHANI, A. *Field studies and pheromone applications in Israel. Third Israeli Meeting on Pheromone Research*. **Abstracts**, v. 4, p. 18-22, 1982.
7. RENOU, M. *Utilisation des phéromones dans la lutte contre les Insectes: les bases physiologiques de la confusion* **Bull. Soc. Zool. Fr.**, v. 116, p. 339-344, 1991.
8. BARTELL, R. J. *Mechanisms of communication disruption by pheromone in the control of Lepidoptera: a review* **Physiological Entomology**, v. 7, p. 353-364, 1982.
9. SUCKILING, D. M.; SHAW, P. W. *Conditions that mating disruption of Epiphyas postvittana (Lepidoptera Tortricidae)* **Environ. Entomol.** v. 21, p. 848-956, 1992.

-
10. CARDÉ, R. T.; MINKS A. K. *Control of moth pests by mating disruption* **Annu. Rev. Entomol.** v. 40, p. 559-585, 1995.
11. BIRCH, M. C.; HAYNES, K. F. **Insect pheromones**. 1. Ed. London: Edward Arnold (Publishers) Limited, 1982.
- 11a. ROELOFS W.; BJOSTAD, L. Biosynthesis of lepidopteran pheromones. **Bioorganic Chemistry**, v. 12, p. 279-298, 1984.
12. KARLSON, P.; LÜSCHER, M. *Pheromone: a new term for a class of biologically active substances*. **Nature**, v. 183, p. 55-56, 1959.
13. GASTON, L. K.; SHOREY, H. H.; SAARIO C. A. *Insect population control by use of sex pheromones to inhibit orientation between the sexes*. **Nature**, v. 18, p. 1155, 1967.
14. SHANI, A. *Integrated pest management using pheromones*. **Chemtech**, p. 30-35, 1998.
15. WALL, C. *The exploitation of insect communication on by manufacture or fantasy?* In: **Insect communication**. LEWIS, T. London: Academic Press, 1984. p. 379-400.
16. ATTYGALLE, A. B.; JHAM, G. N.; SVATSO A.; et al. *(3E,8Z,11Z)-3,8,11-tetradecatrienyl acetate, major sex pheromone component of the tomato pest *Scrobipalpus absoluta* (Lepidoptera: Gelechiidae)*. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 4, p. 305-314, 1996.
17. SILVERSTEIN, R. M. *Chemistry of Insect Communication*. In: LEWIS, T. **Insect Communication**. London. Academic Press, 1984. p 109-121.

18. ALVES, L. F. *Química dos Lepidópteros*. **Química Nova**, p. 6-29, 1980.
19. BORROR, D. J.; TRIPLEHORN, C. A.; JOHNSON, N. F. **An introduction to the study of insects** Florida: Saunders College Publishing., 1989. p. 588-597.
20. McNEIL, J. N. *Behavioral ecology of pheromone-mediated communication in moths and its importance in the use of pheromone traps*. **Annu. Rev. Entomol.**, v. 36, p. 407-430, 1991.
21. BAKER, T. C. *Sex pheromone communication in the Lepidoptera: new research progress*. **Experientia**, v. 45, p. 248-262, 1989.
22. BAKER, T. C.; LINN Jr, C. E. *Wind tunnels in pheromone research*. In: **Techniques in pheromone research** New York: Springer-Verlag, 1985. p. 75-110.
23. MILLER, J. R.; ROELOFS, W. L. *Sustained-flight tunnel for measuring insect responses to wind-borne sex pheromones* **J. Chem. Ecol** v.4, 187-198, 1978.
24. GOLUB, M. A. WEATHERSTON, L. *Techniques for extracting and collecting sex pheromones from live insects and from artificial sources* In: **Techniques in pheromone research** New York: Springer-Verlag, 1985. 223-285.
25. ROELOFS, W. L. *Chemistry of sex attraction*. **Proc. Natl. Acad. Sci.** v. 92, p. 44-49, 1995.
26. ROELOFS, W. L. *Electroantennogram assays: rapid and convenient screening procedures for pheromones* In: **Techniques in pheromone research** New York: Springer-Verlag, 1985. 131-159.

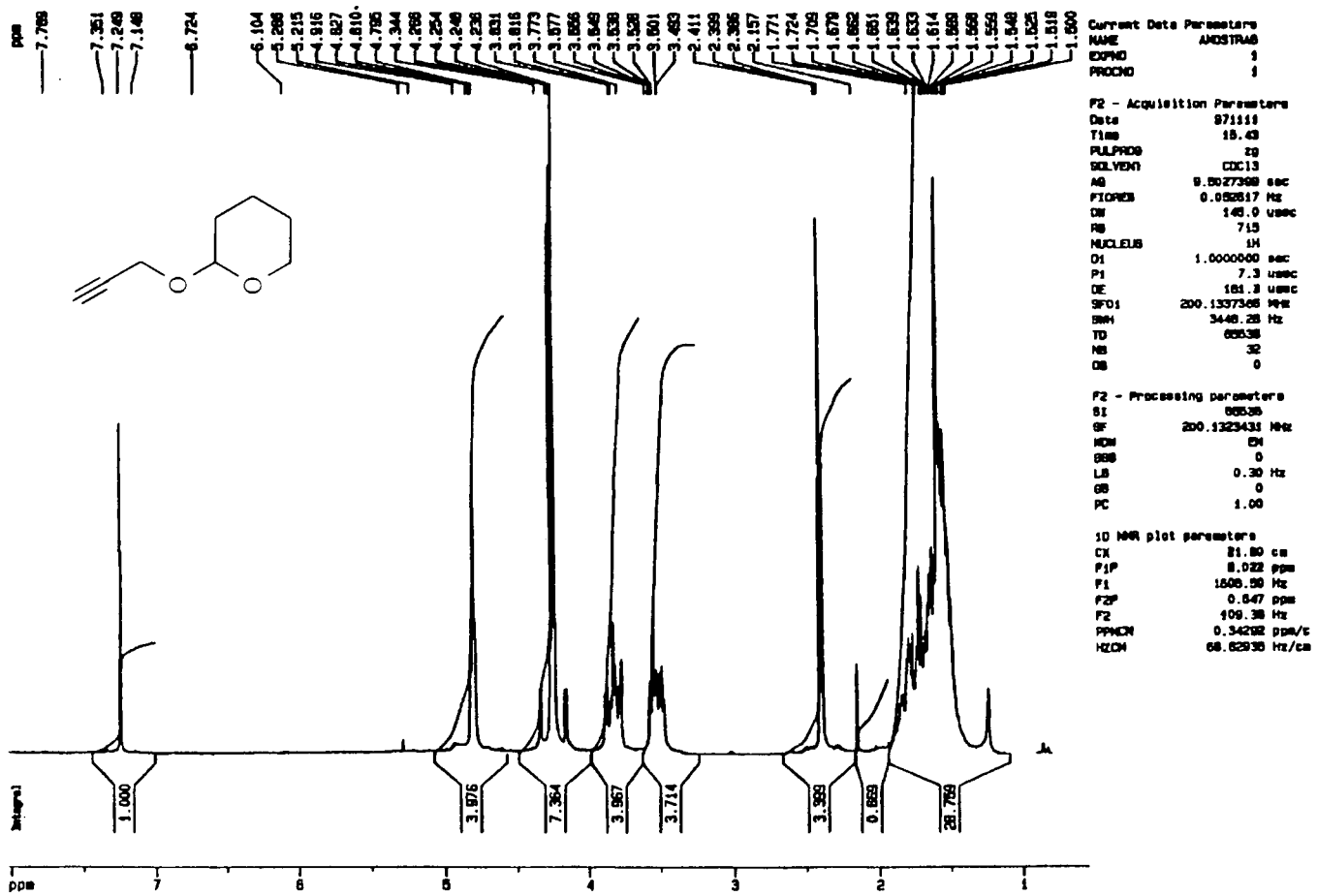
-
- 27.SIMONELLI, F. **Síntese enantiosseletiva do feromônio sexual de várias espécies de diabrótica: propionato do 8-metil-2-decanol.** São Carlos. 1989. Dissertação (Mestrado em Química)- Centro de Ciência e Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos.
- 28.STUBLE D.L.; ARN, H. *Combined gas chromatography and electroantennogram recording of insect olfactory responses* In: **Tecnicas in pheromone research** New York: Springer-Verlag, 1985, p 178.
- 29.ATTYGALLE, A. B.; MORGAN, E. D. *Pheromones in nanogram quantities: structure determination by combined microchemical and gas chromatographic methods.* **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** v.27, p. 460-478, 1988.
- 30.HUMMELL, H. E. *The tandem gas chromatography – behavior bioassay* In: **Tecnicas in pheromone research** New York: Springer-Verlag, 1985, 191-216.
- 31.HENRICK, C. A. *The synthesis of insect sex pheromones.* **Tetrahedron.** v. 33, p. 1845-1889, 1977.
- 32.KATZELLENBORG, J. A. *Insect pheromone synthesis: new methodology.* **Science.** v. 194, p. 139-148, 1976.
- 33.UCHOA-FERNANDES, M. A.; VILELA, E. F.; LUCIA, T. M. C. D. *Matting, oviposition and pupation Scrobipalpuloides absoluta (Meyr.) (Lepidóptera: Gelechiidae).* **An. Soc. Entomol. Brasil.** v. 24, p. 159-164, 1995.
- 34.UCHOA-FERNANDES, M. A.; VILELA, E. F. *Field trapping of the tomato worm, Scrobipalpuloides absoluta (Meyrick) (Lepidóptera: Gelechiidae) using virgin females.* **An. Soc. Entomol. Brasil.** v. 23, p. 271-276, 1994.

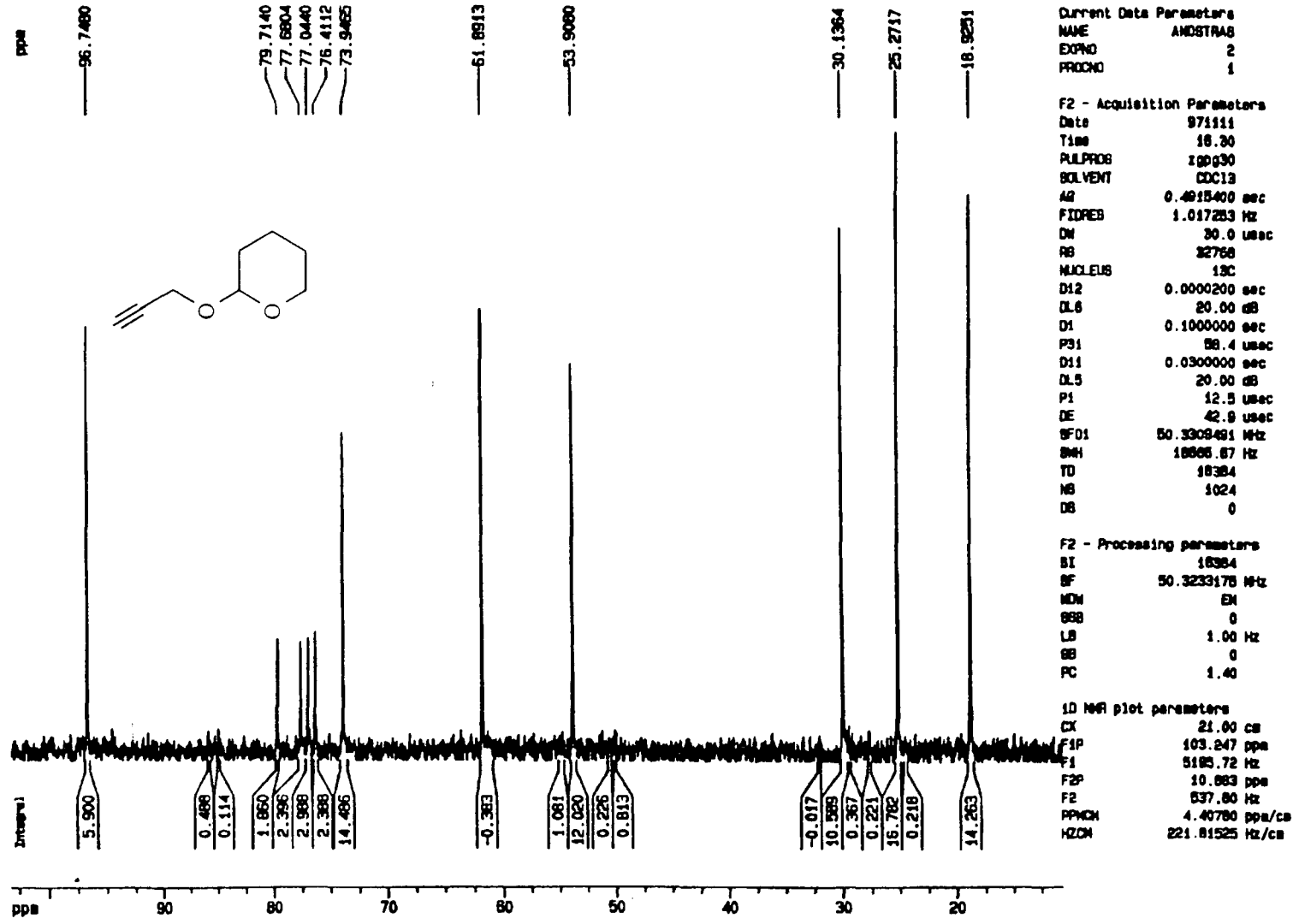
- 35.ATTYGALLE, A. B.; JHAM, G. N.; SVATOS, ALES; et al. *Miscroscale, random reduction: application to the characterization of (3E,8Z,11Z)-3,8,11-tetradecatrienyl acetate, a new lepidopteran sex pheromone* **Tetrahedron Letters**, vol 36, p. 5471-5474, 1995.
- 36.GRIPINK, F. C. ; van BEEK, T. A.; POSTHUMUS, M. A.; et al.. *Identification of the Sex pheromone of *Scrobipalpula absoluta*: determination of double bond positions in triple unsaturated straight chain molecules by means of dimethyl disulphide derivatization.* **Tetrahedron Letters**, v .37, p. 411-414, 1996.
- 37.BRANDSMA, L **Preparative acetylenic chemistry**. 2. ed. The Netherlands: Elsevier Science Publishers, 1988.
- 38.FURNISS, B. S.; HANNAFORD, A. J.; SMITH, P. W. G.; et al.. **Vogel's –Textbook of pratical organic chemistry**. 5. ed. New York: Longman Scientific & Techical,1989. p.550-553.
- 39.MIYASHITH, M. YOSHIKOSHI, A.; GRIECO, P. A. *Pyridinium p-toluenesulfonate. A mild and efficient catalyst for the tetrahydropyranylation of alcohols.* **J. Org. Chem..** n. 42, p. 3772-3774, 1977.
40. SCHWARZ, M.; WALTERS, R. M. *Insect sex attractns: na efficient procedure for the preparation of unsaturated alcohols and acetates.* **Synthesis**, 567-568, 1972.
- 41.SCHWARZ, M.; OLIVER, J. E.; SONNET, P. E. *Synthesis of 3,11-dimethyl-2-nonacosanone, a sex pheromone of the german cockroach.* **J. Org. Chem..** v. 40, p. 2410-2411, 1975.
- 42.HALES, N. J.; PAQUETTE, L. A. *Construction and base-promoted cyclition of a C_{2v}-symmetric diepoxy tetraquinane disulfone.* **J. Org. Chem..** v. 44, p. 4603-4608, 1979.

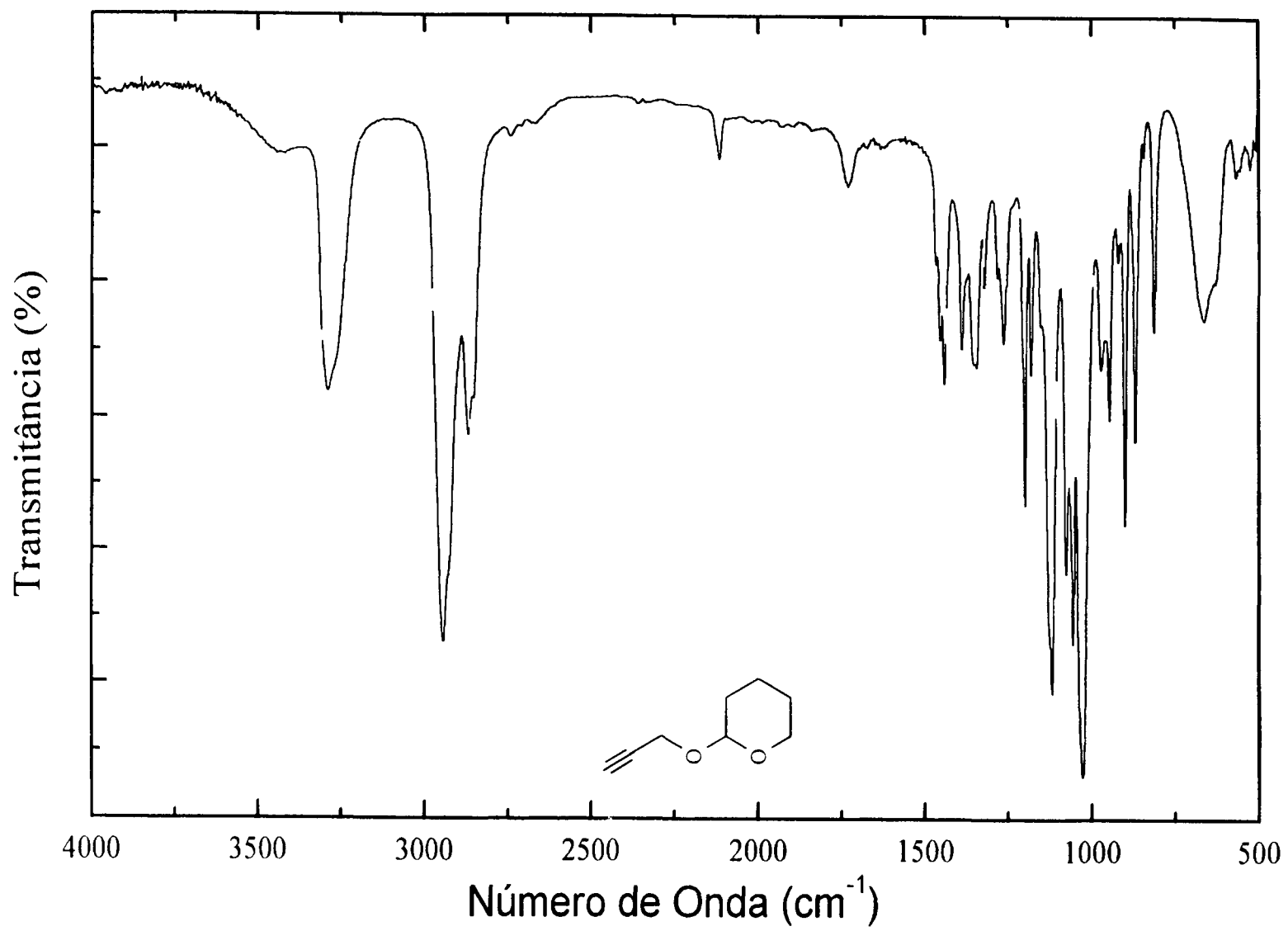
43. LAPITSKAYA, L. L.; VASILJEVA, L. L.; PIVNITSKY, K. K. *A chemoselective synthesis of functionalized 1,4-alkadiynes*. **Synthesis**, jan., p.65-66, 1993.
44. VERKRUIJSSE, H. D.; HASSELAAR, M. *An improved synthesis of 1,4-diynes*. **Synthesis**, p. 292-293, 1979.
45. TABER, D. F.; YOU, K. *New synthon for the convergent construction of skipped conjugation polyenes: synthesis of ethyl docosa-4,7,10,13,16,19-hexaenoate*. **J. Org. Chem.**, v. 60, p. 138-142, 1995.
46. BROWN, C. A.; AHUJA, V. K. *"P-2 Nickel" catalyst with ethylenediamine, a novel system for highly stereospecific reduction of alkynes to cis-olefins*. **J. C. S. Chem. Comm.**, p. 553, 1973.
47. BROWN, C. A.; AHUJA, V. K. *Catalytic hydrogenation. The reaction of sodium borohydride with nickel salts in ethanol solution. P-2 nickel, a highly convenient, new, selective hydrogenation catalyst with great sensitivity to substrate structure*. **J. Org. Chem.**, v.38, p. 2226-2230, 1973.
48. CLINET, J. C.; BALAVOINE, E. G. *A novel preparative method for α,β -unsaturated oxazolines via α -phenylthioxazolines*. **Tetrahedron letters**, v. 28, p. 5509-5512, 1987.
49. KABALKA, G. W.; VARMA, M.; VARMA, R. S. *Tosylation of alcohols*. **J. Org. Chem.**, v. 51, p. 2386, 1986.
50. WAGNER, A.; HEITZ, M. -P.; MIOSKOWSKI, C. *Direct conversion of tetrahydropyranylated alcohols to the corresponding bromides*. **Tetrahedron Letters**, v. 30, p. 557-558, 1989.

-
51. ROSSI, R. CARPITA, A. *Insect pheromones. Stereoselective reduction of β - or ω -alkynols to the corresponding (E)-alkenols by lithium tetrahydroaluminate. **Synthesis**, p. 561-562, 1977.*
52. KANG, M. J.; JANG, J. S.; LEE, S. G. *The reduction of substituted propargyl alcohols and 3-butyn-1-ols with lithium aluminum hydride. **Tetrahedron Letters**, v. 36, p. 8829-8832, 1995.*
53. PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. **Purification of laboratory chemicals**. 3. ed. England: Pergamon Press, 1988.

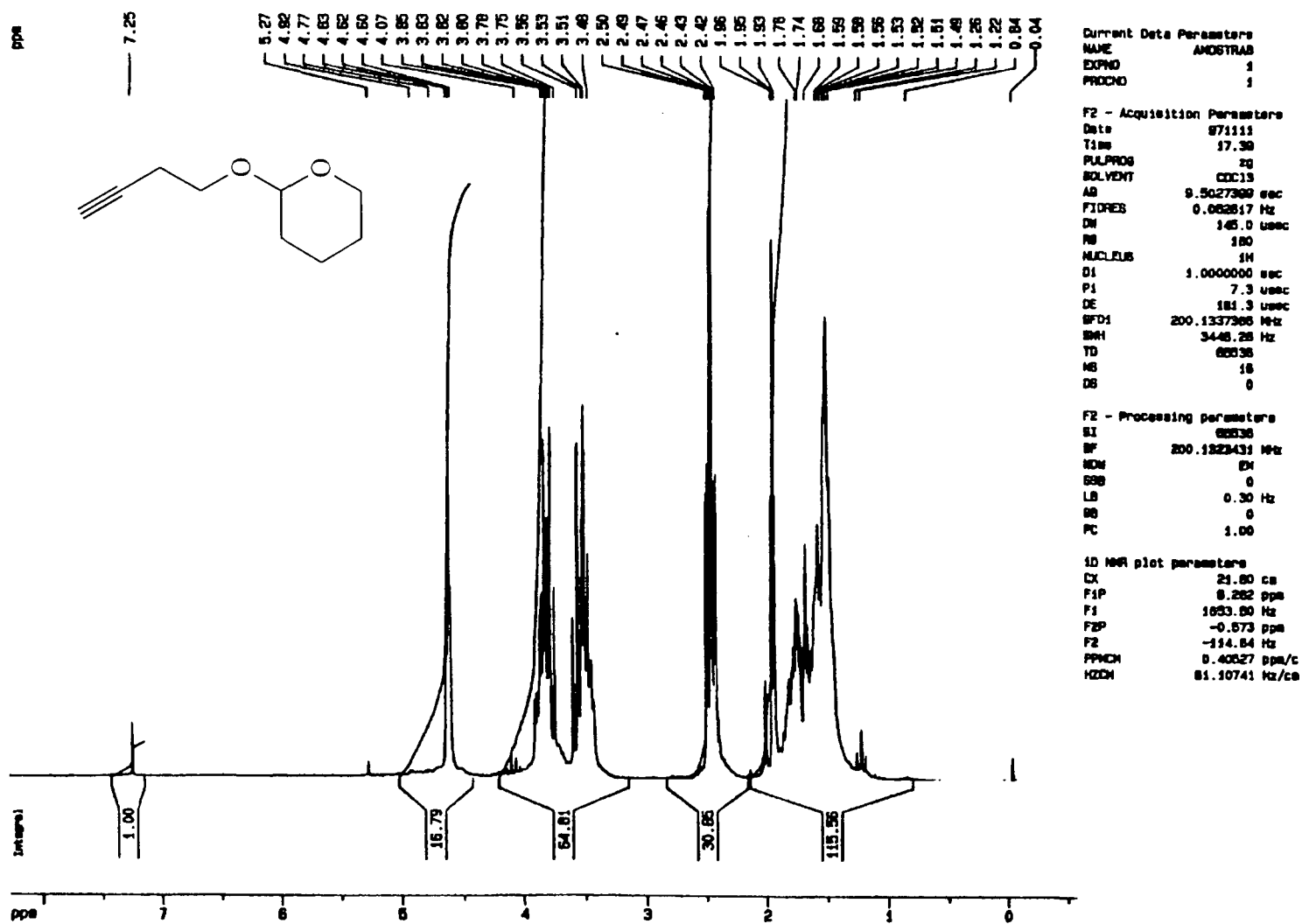
ESPECTROS SELECCIONADOS

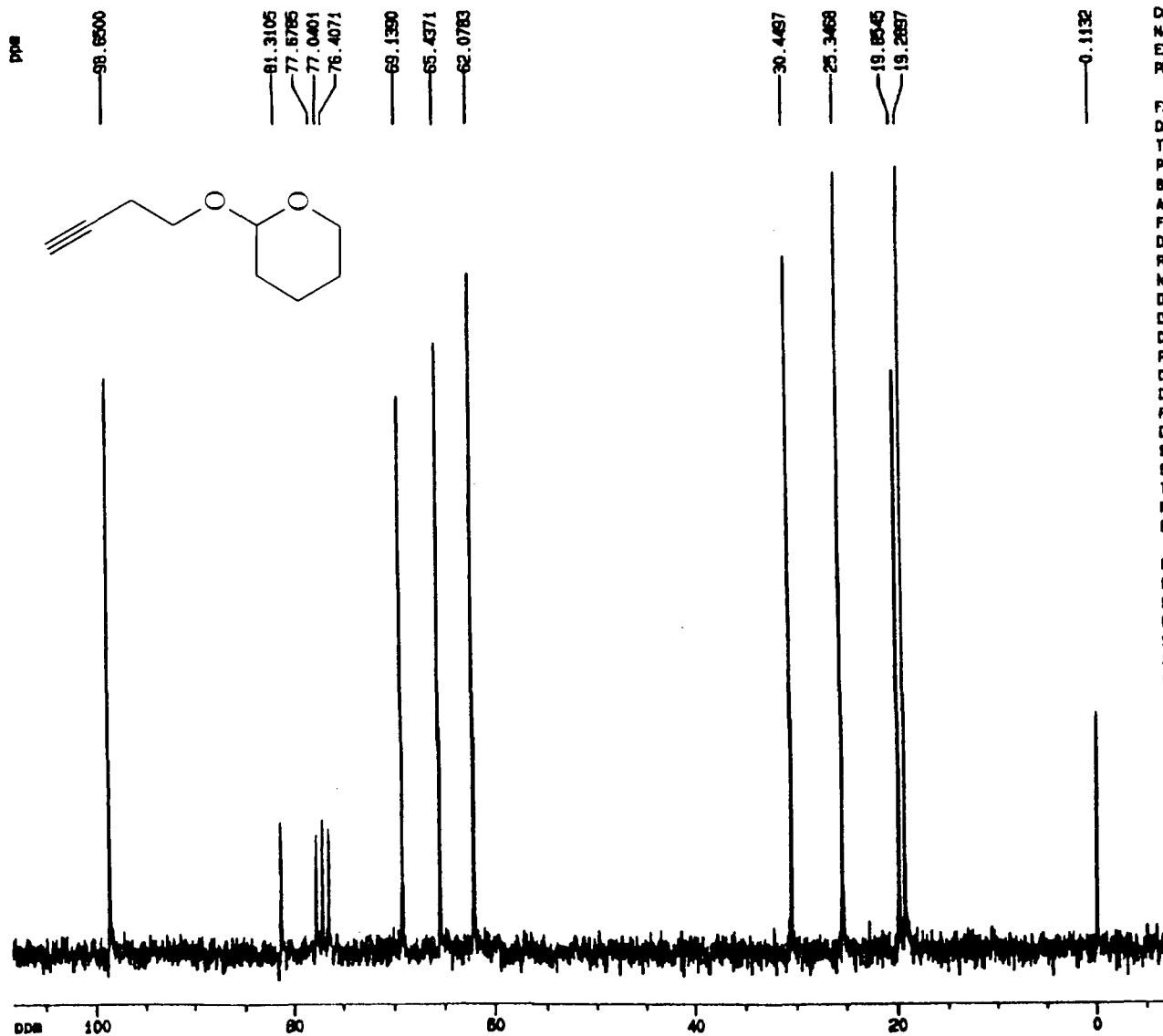
Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do 2-(2-propiniloxy)-tetrahidro-2H-pirano (22).





Espectro de IV do 2-(2-propiniloxy)-tetrahidro-2H-pirano (22).

Espectro de RMN ¹H (200 MHz) do 2-(2-butiniloxi)-tetrahidro-2H-pirano (27).

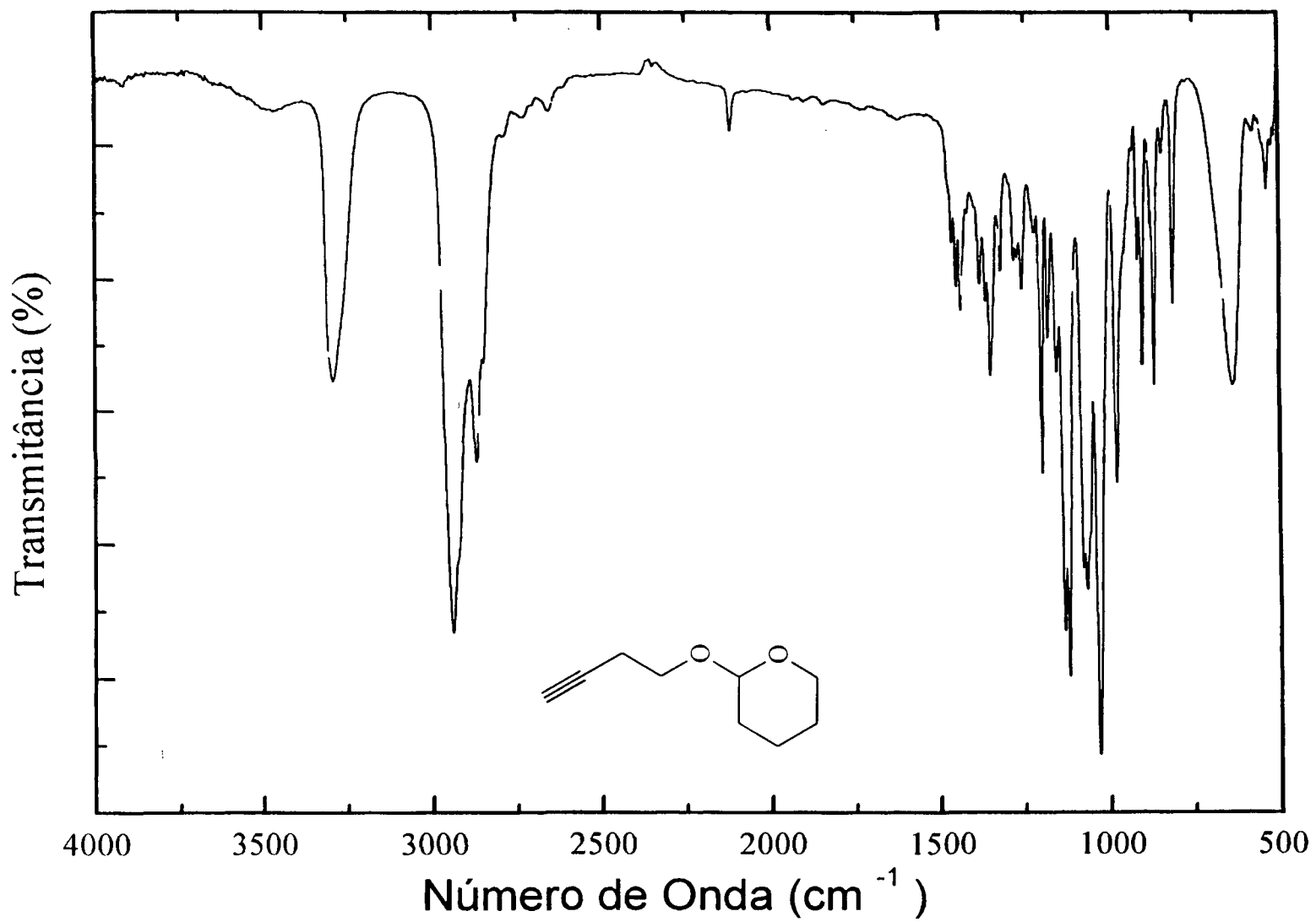
Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do 2-(2-butiniloxi)-tetrahidro-2H-pirano (27).

Current Data Parameters
 NAME AMOSTRAS
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date 971111
 Time 18.03
 PULPROG zgpg30
 SOLVENT CDCl3
 AS 0.4815400 sec
 FIDRES 1.017233 Hz
 DS 30.0 usec
 RG 32768
 NUCLEUS 13C
 D12 0.0000200 sec
 DL6 20.00 dB
 D1 0.1000000 sec
 P31 58.4 usec
 D11 0.0300000 sec
 DL5 20.00 dB
 P1 12.5 usec
 DE 42.8 usec
 SF01 50.3308491 MHz
 SFR1 18868.67 Hz
 TD 18384
 NS 1024
 DS 0

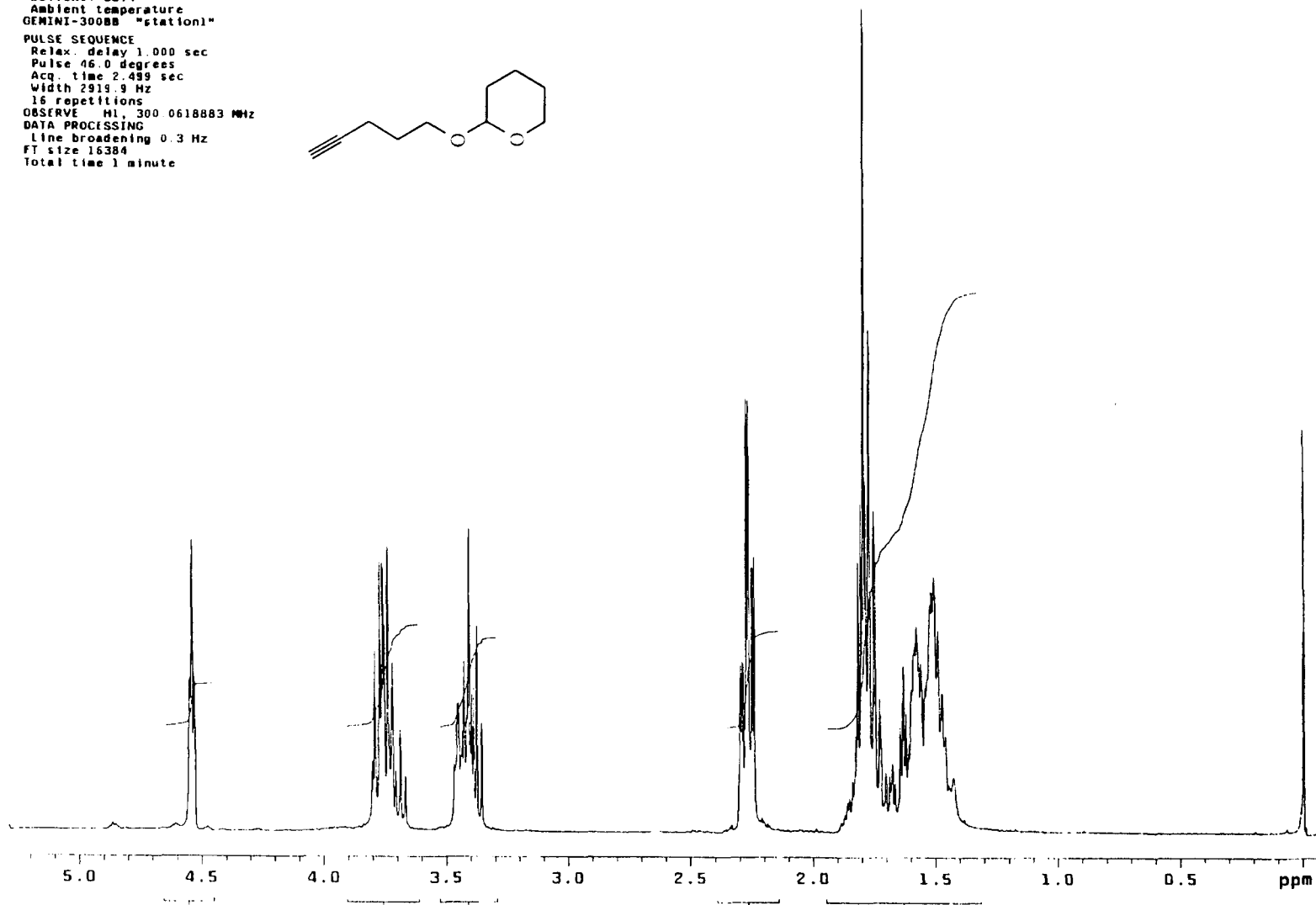
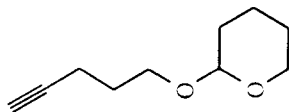
F2 - Processing parameters
 SI 18384
 SF 50.3233175 MHz
 MDW EN
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters
 CX 21.00 cm
 F1P 108.342 pps
 F1 8482.18 Hz
 F2P -7.151 pps
 F2 -358.84 Hz
 PPMCH 5.48864 pps/
 HZCM 276.78028 Hz/c

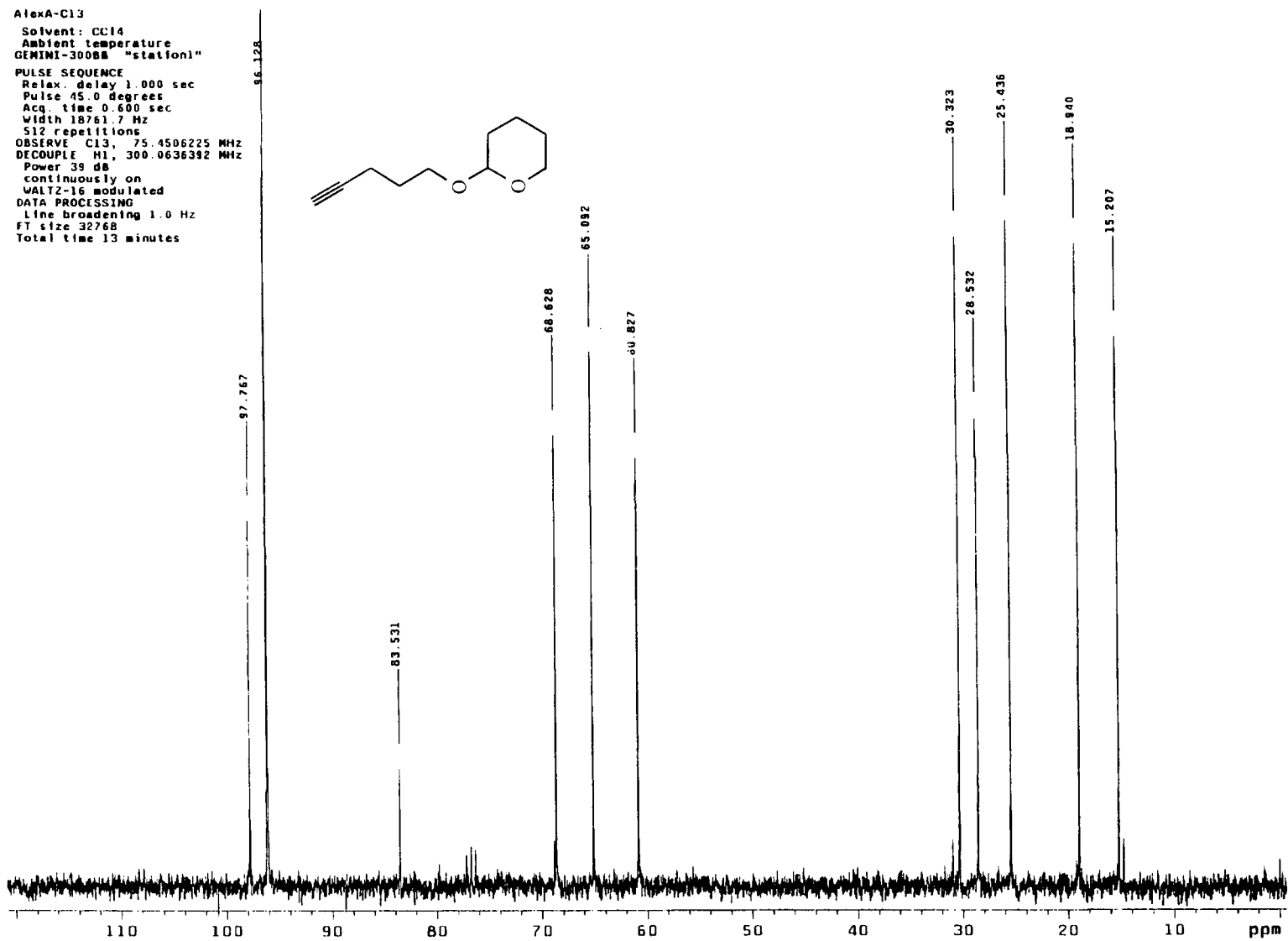


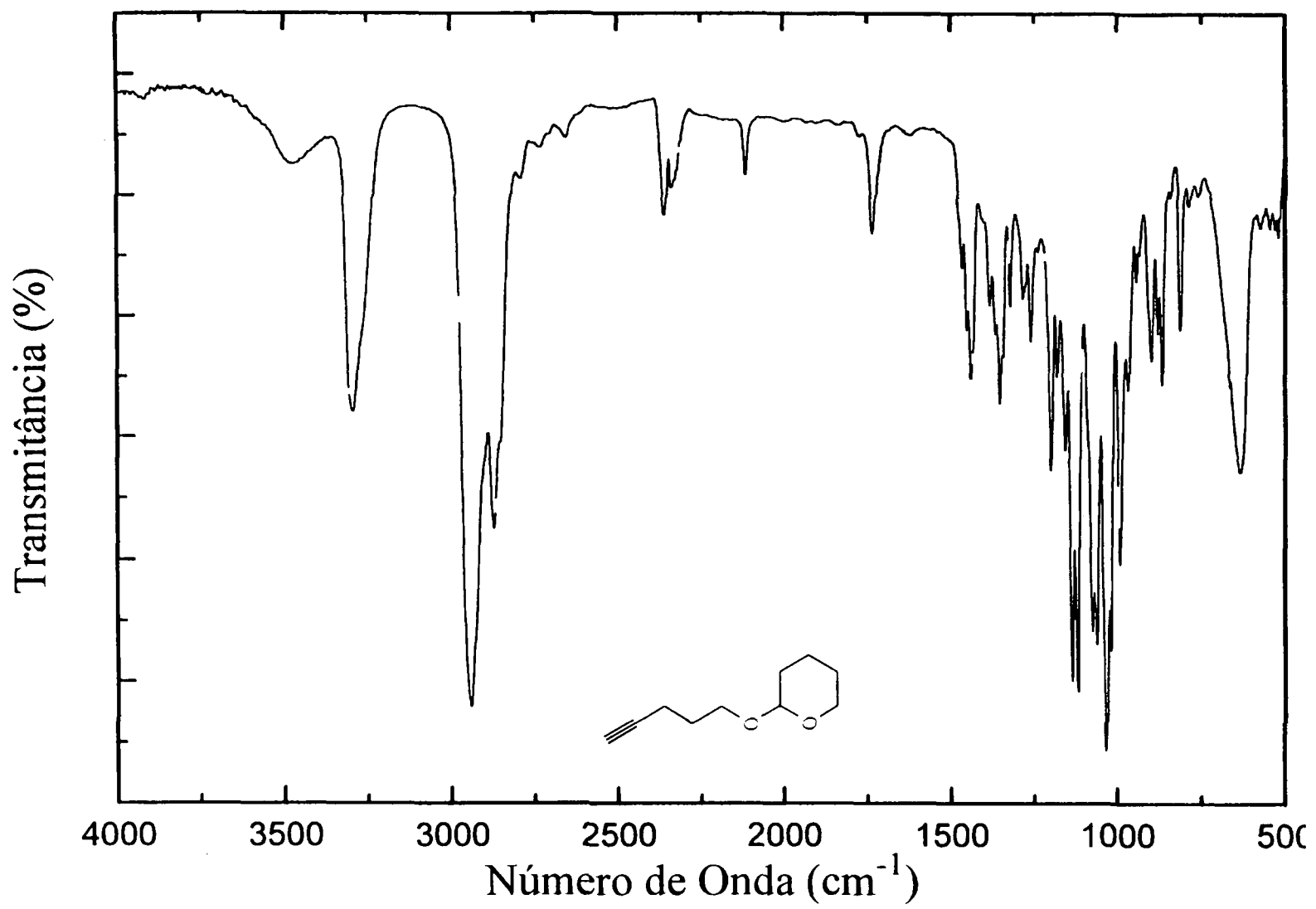
Espectro de IV do 2-(2-butiniloxi)-tetrahidro-2H-pirano (27).

AlexA-H1
Solvent: CCl4
Ambient temperature
GEMINI-300BB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 46.0 degrees
Acq. time 2.499 sec
Width 2919.9 Hz
16 repetitions
OBSERVE H1, 300.0618883 MHz
DATA PROCESSING
Line broadening 0.3 Hz
FT size 16384
Total time 1 minute



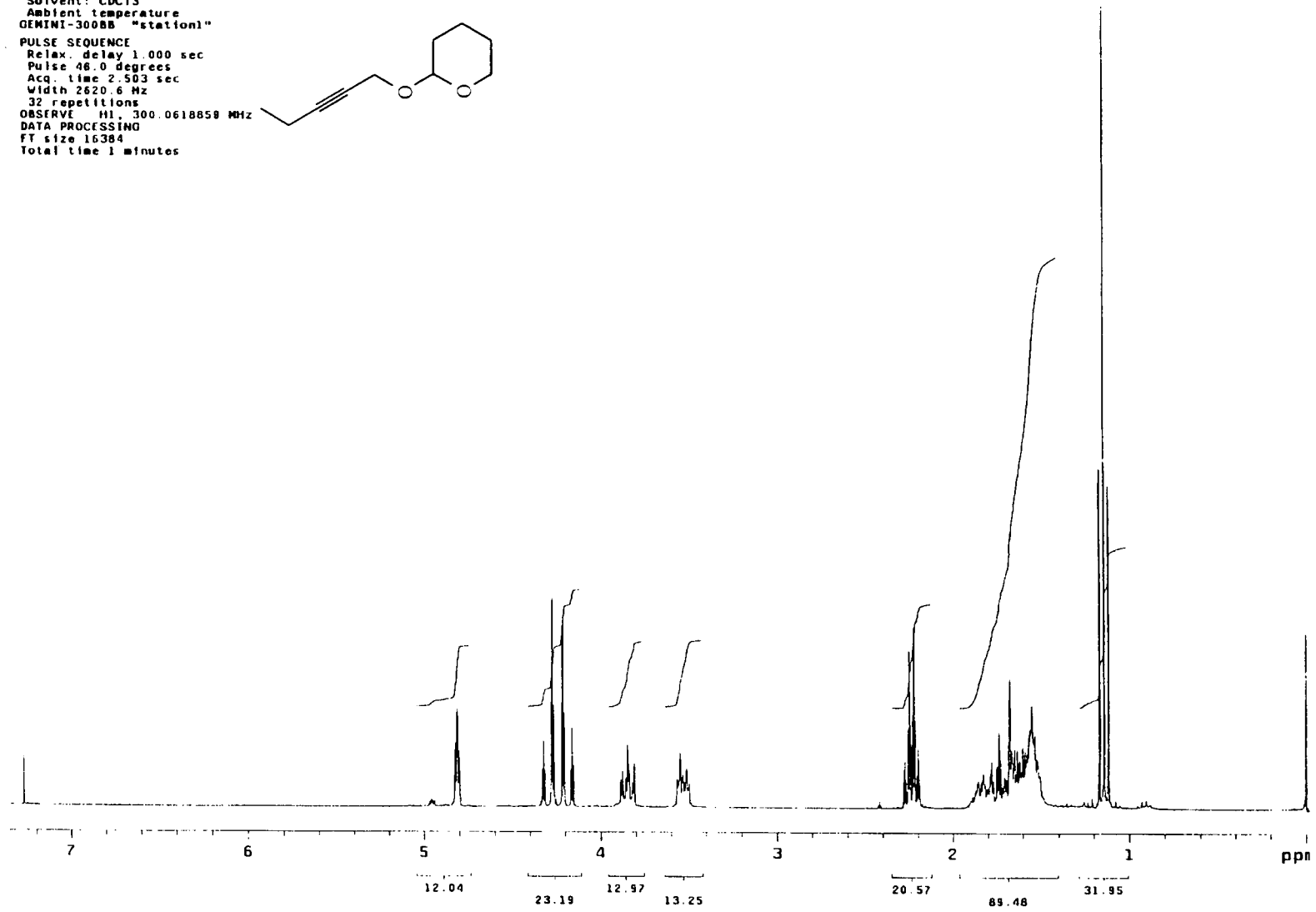
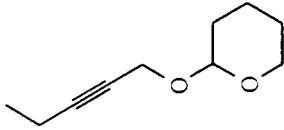
Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 2-(4-pentinióxi)-tetrahidro-2H-pirano (3).

Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 2-(4-pentiniiloxy)-tetrahidro-2H-pirano (3).



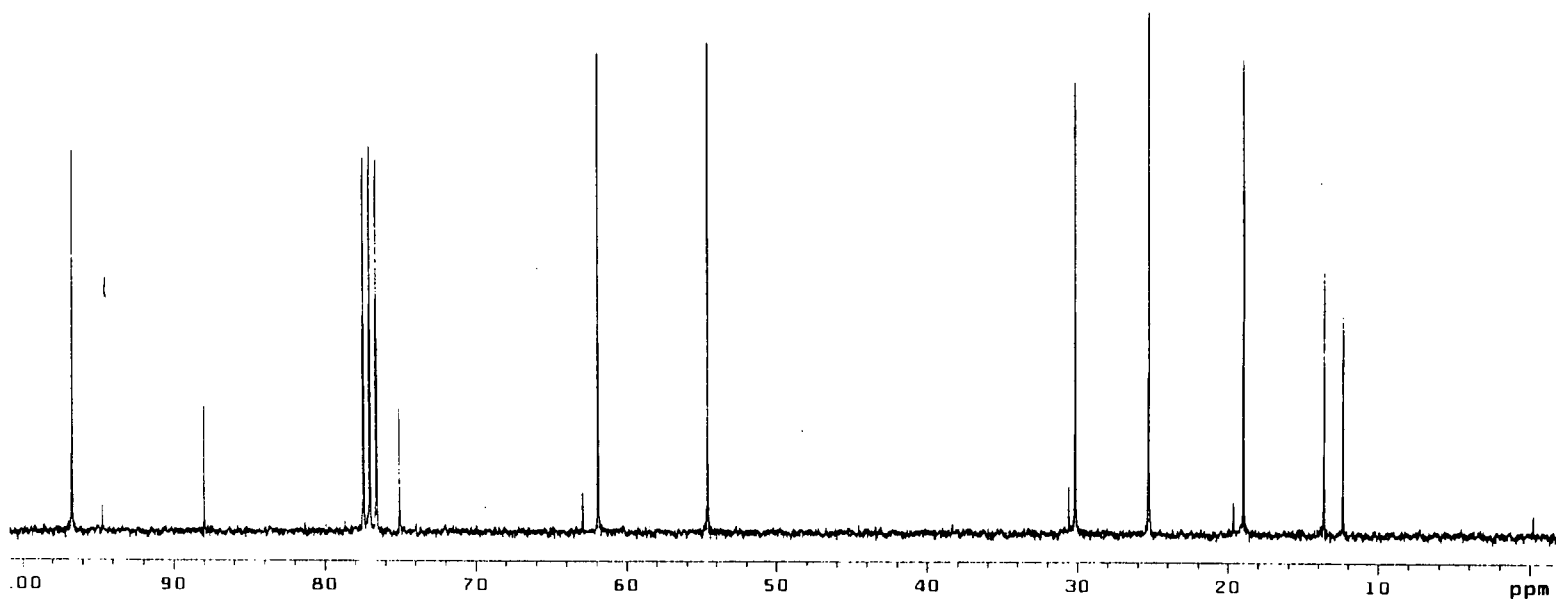
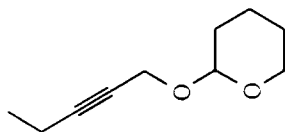
Espectro de IV do 2-(4-pentinióxi)-tetrahidro-2H-pirano (3).

2-H
Solvent: CDCl₃
Ambient temperature
GEMINI-300BB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 46.0 degrees
Acq. time 2.503 sec
Width 2620.6 Hz
32 repetitions
OBSERVE H1, 300.0618858 MHz
DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 1 minutes

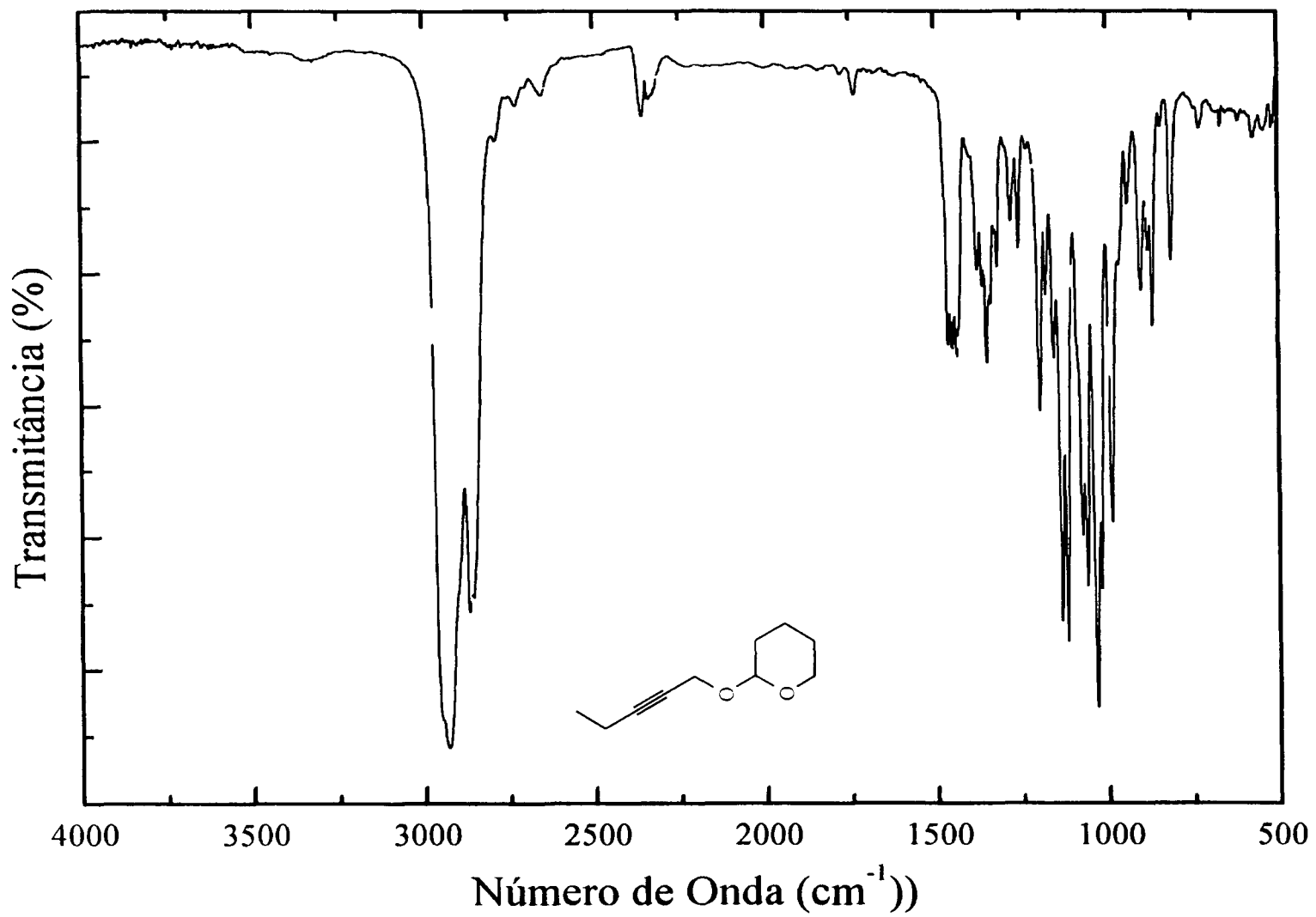


Espectro de R.MN ¹H (300 MHz) do 2-(2-pentniloxi)-tetrahidro-2H-pirano (23).

¹³C
Solvent: CDCl₃
Ambient temperature
EMINI-300BB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.600 sec
Width 18761.7 Hz
2048 repetitions
OBSERVE C13, 75.4506187 MHz
ECOUPLE H1, 300.0629670 MHz
Power 39 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
ATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
T size 32768
Total time 54 minutes

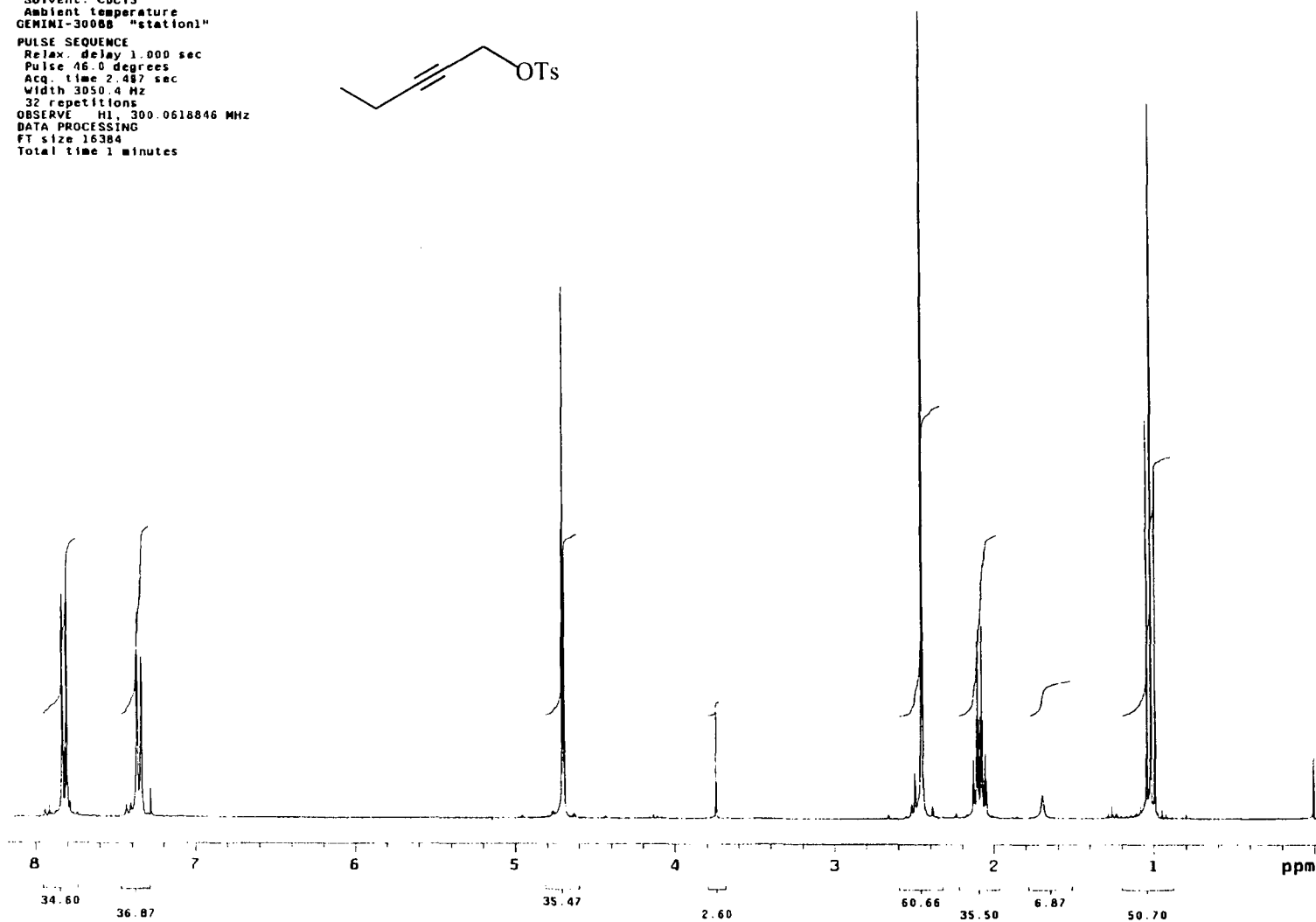


Espectro de RMN ¹³C (75 MHz) do 2-(2-pentiniiloxi)-tetrahidro-2H-pirano (23).



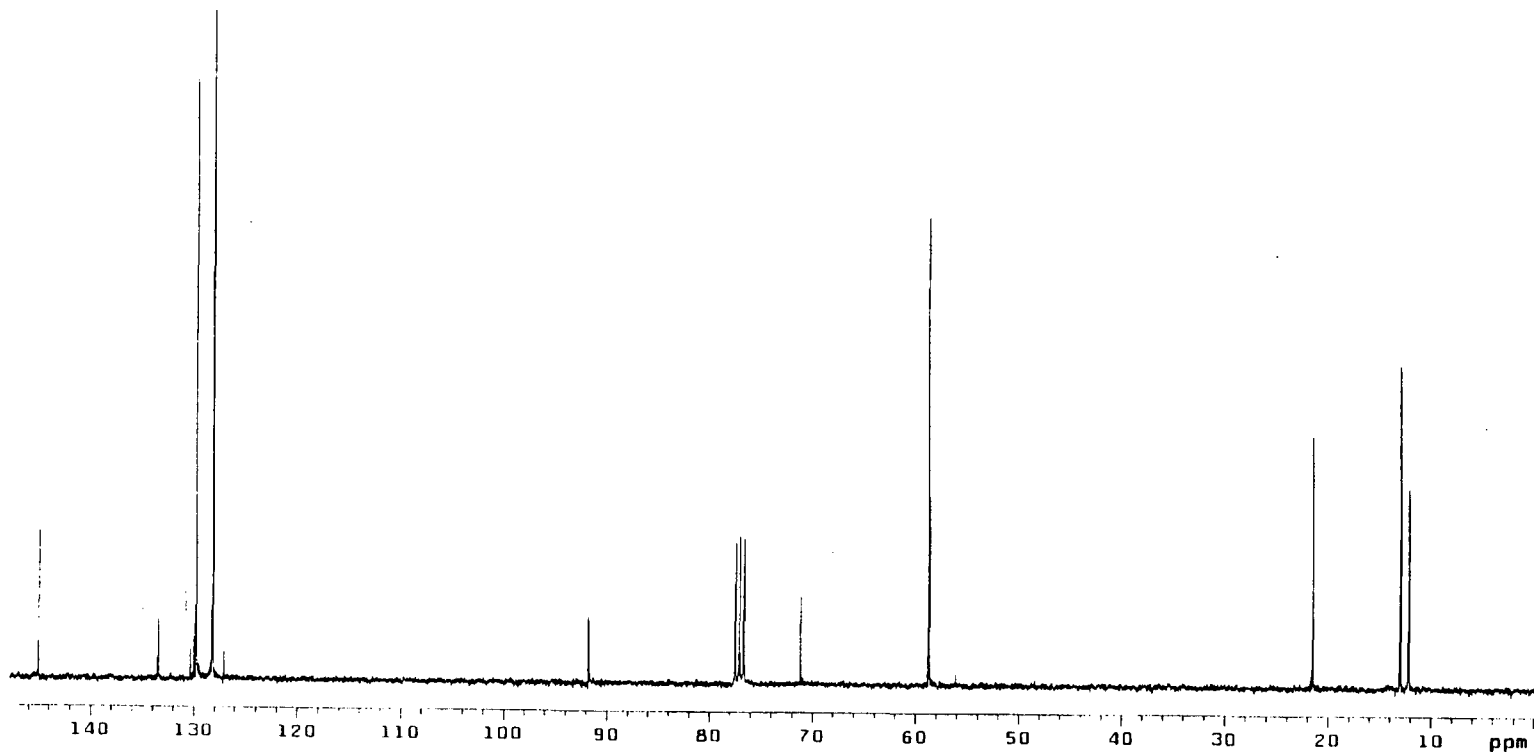
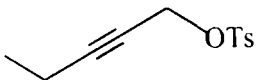
Espectro de IV do 2-(2-pentiniíoxi)-tetraídro-2H-pirano (23).

3-H1
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
GENINI-3006B "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 46.0 degrees
Acq. time 2.487 sec
Width 3050.4 Hz
32 repetitions
OBSERVE H1, 300.0618846 MHz
DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 1 minutes

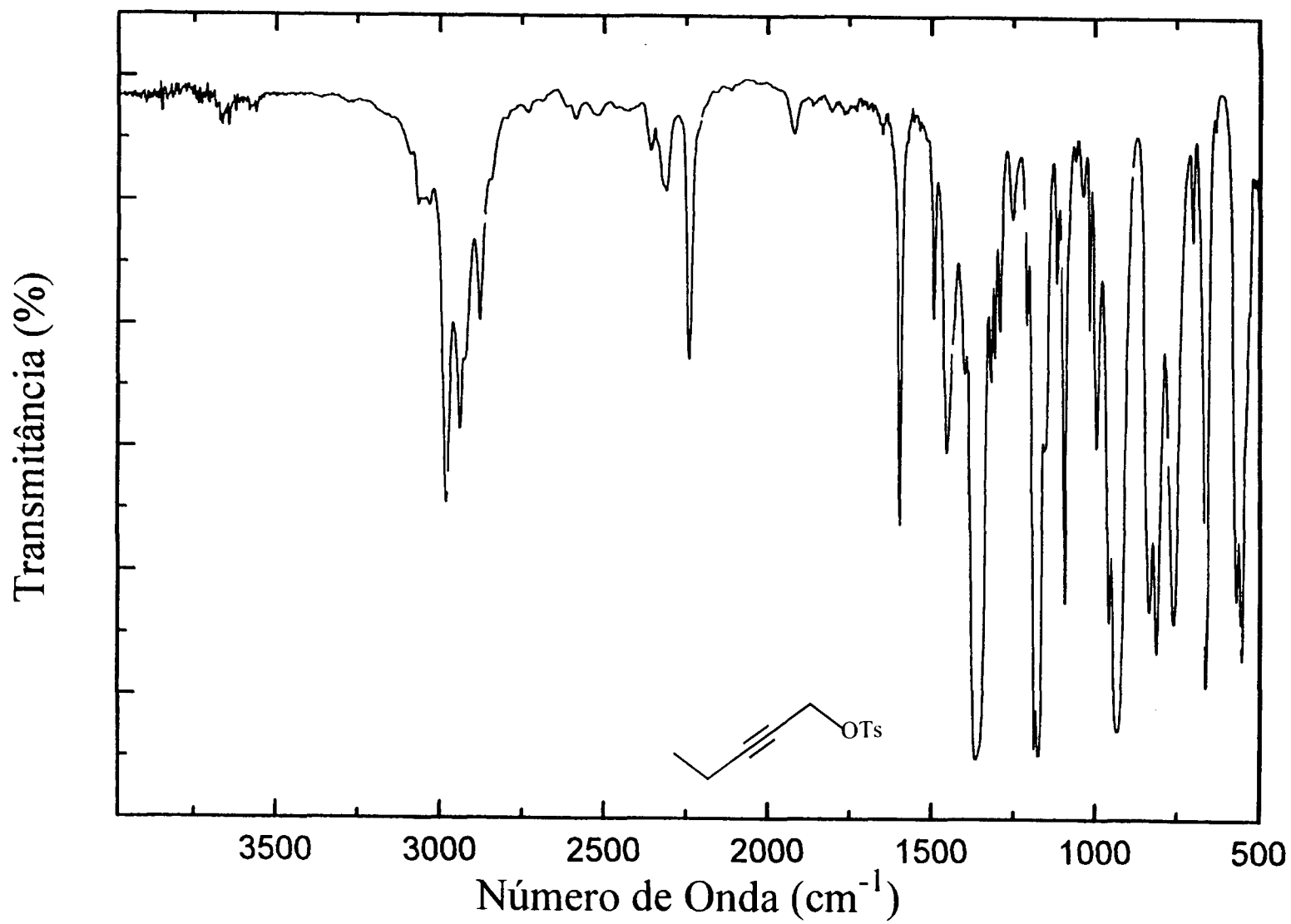


Espectro de RMN ^1H (300 MHz) de 2-pentín-1-*p*-toluenosulfonato (4).

3-C13
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
GEMINI-300BB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.600 sec
Width 18761.7 Hz
1024 repetitions
OBSERVE C13, 75.4506221 MHz
DECOUPLE H1, 300.0629670 MHz
Power 39 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 27 minutes

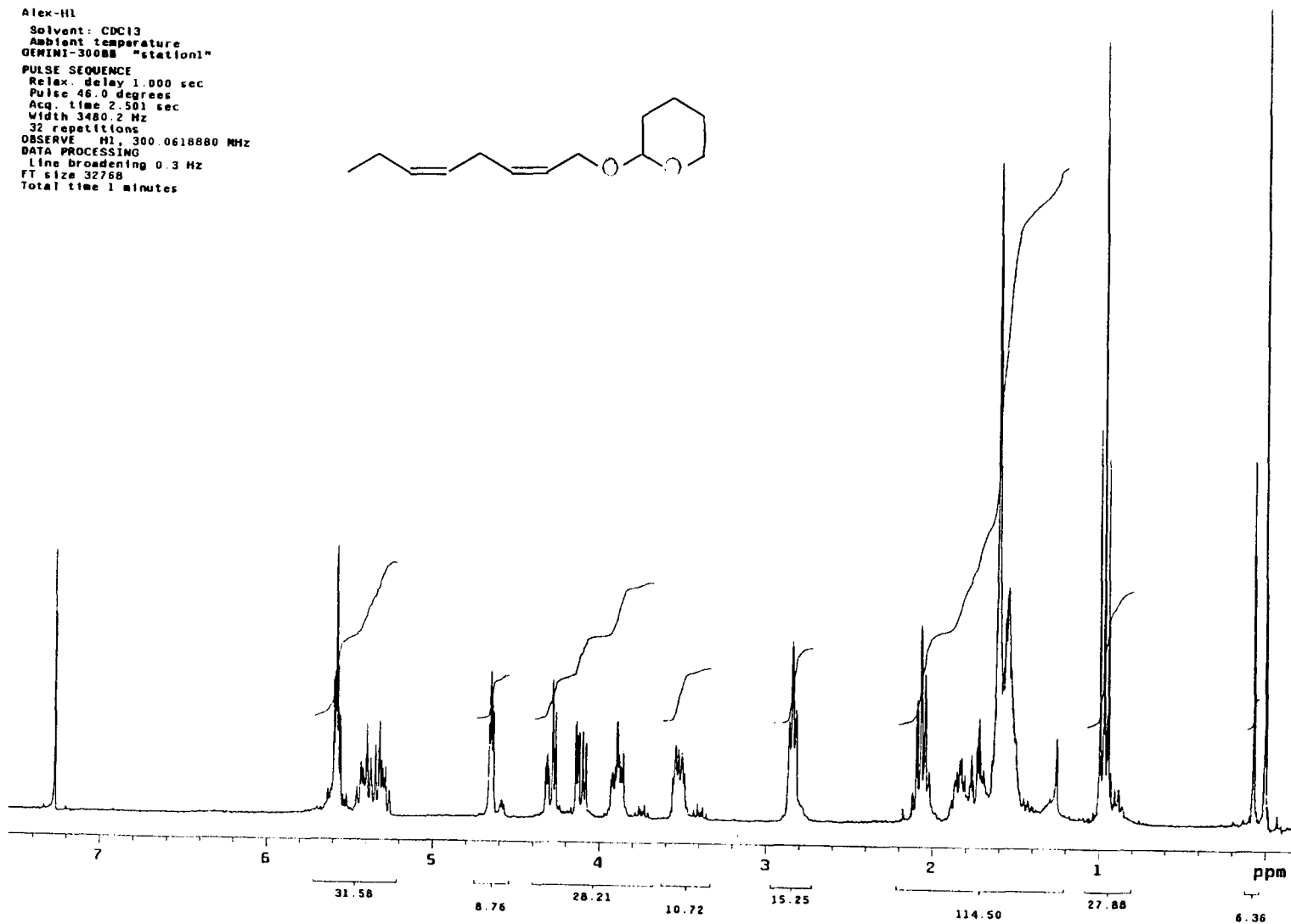
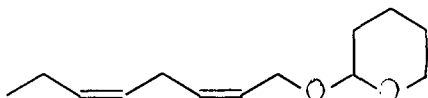


Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) de 2-pentín-1-*p*-toluenosulfonato (4).



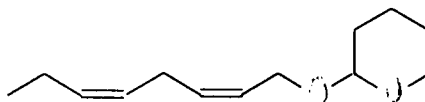
Espectro de IV do 2-pentín-1-*p*-toluenosulfonato (4).

Alex-H1
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
GEMINI-300SS "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 46.0 degrees
Acq. time 2.501 sec
Width 3480.2 Hz
32 repetitions
OBSERVE H1, 300.0618880 MHz
DATA PROCESSING
Line broadening 0.3 Hz
FT size 32768
Total time 1 minutes

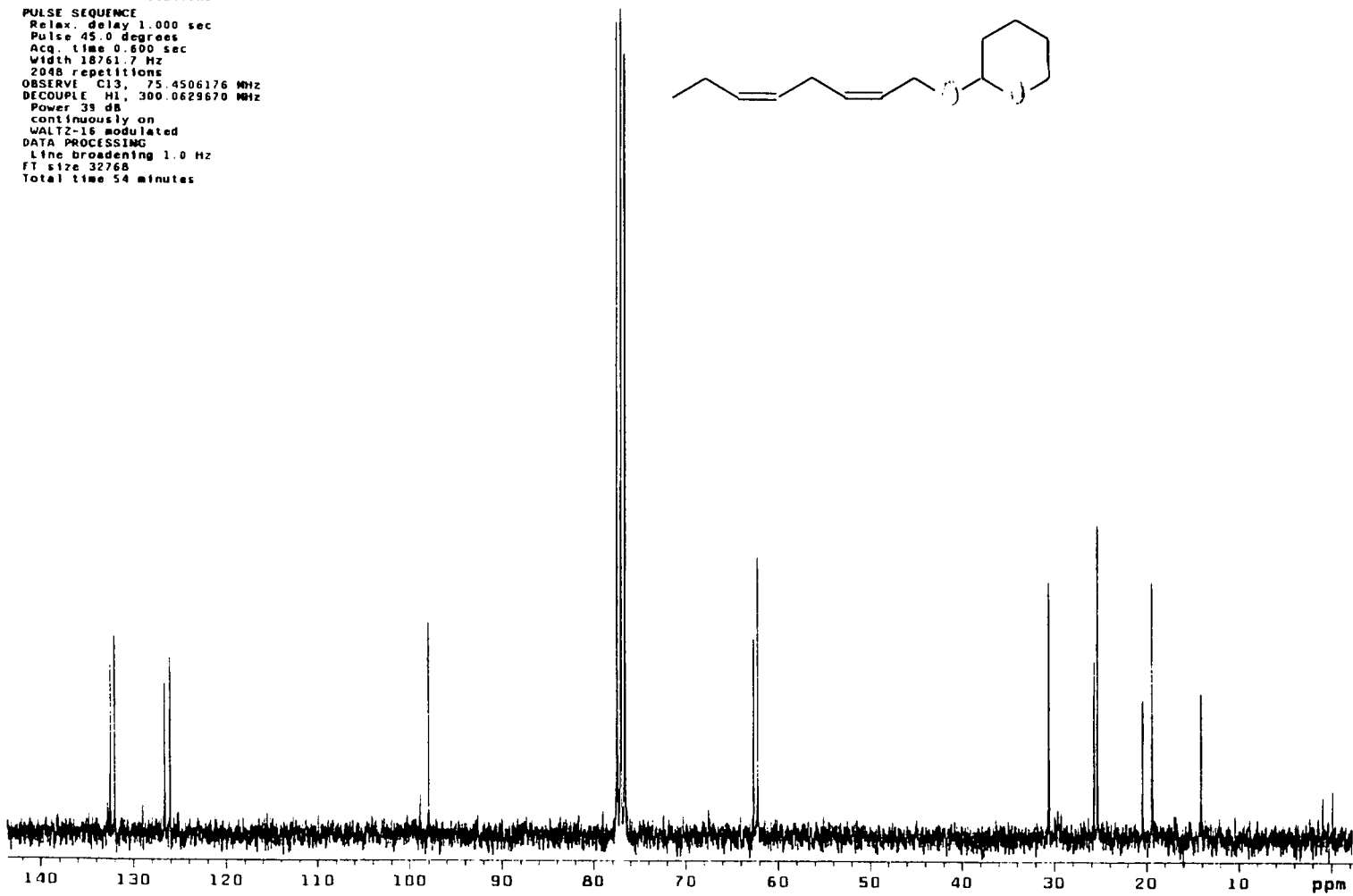


Espectro de RMN ^1H (300 MHz) de 2-[(2Z,5Z) 2,5-octadieniloxi]-tetrahidro-2H-

pirano (25).

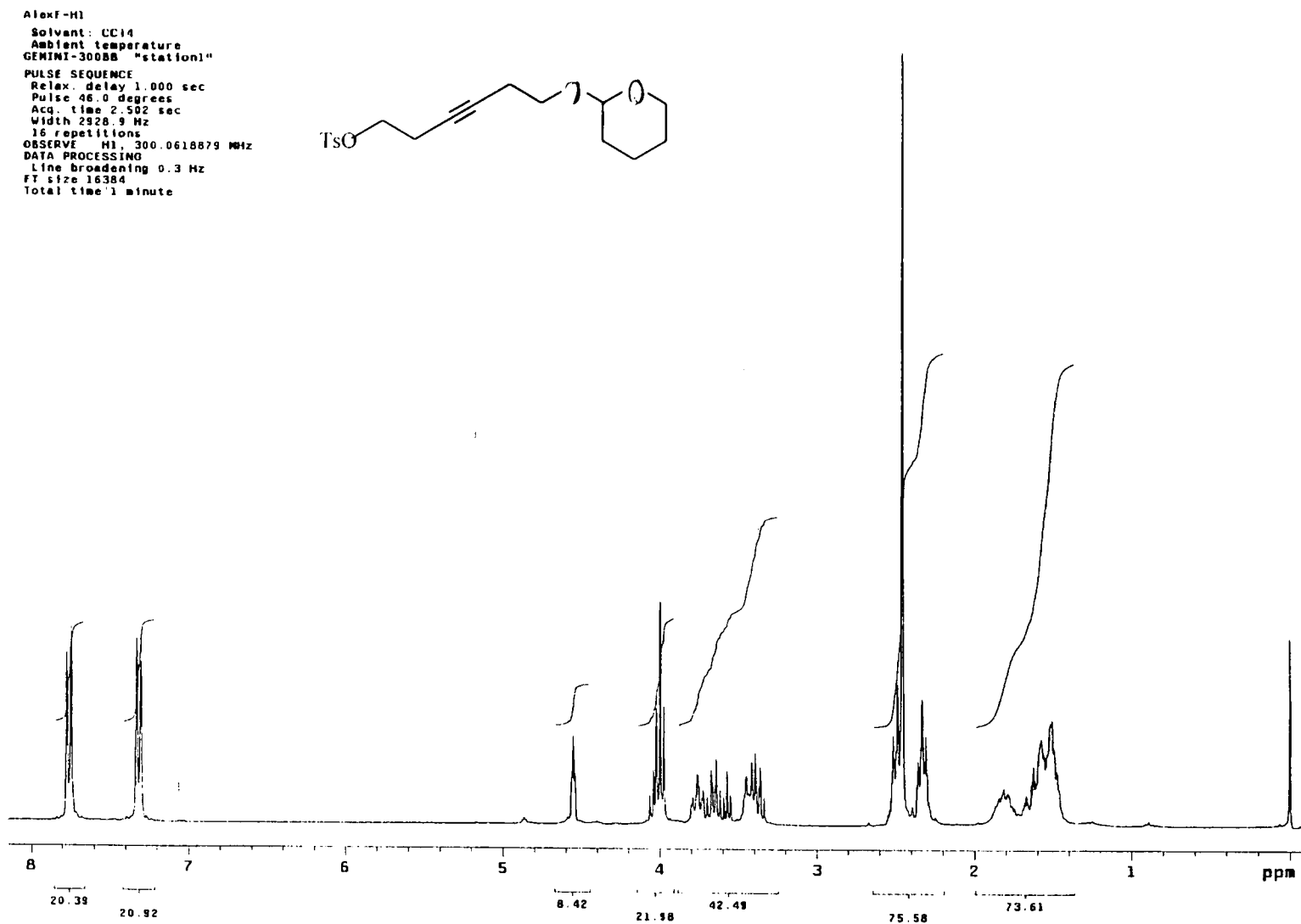


Alex-C13
Solvent: CDC13
Ambient temperature
GEMINI-300SB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.600 sec
Width 18761.7 Hz
2048 repetitions
OBSERVE C13, 75.4506176 MHz
DECOUPLE H1, 300.0629670 MHz
Power 39 dB
Continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 54 minutes



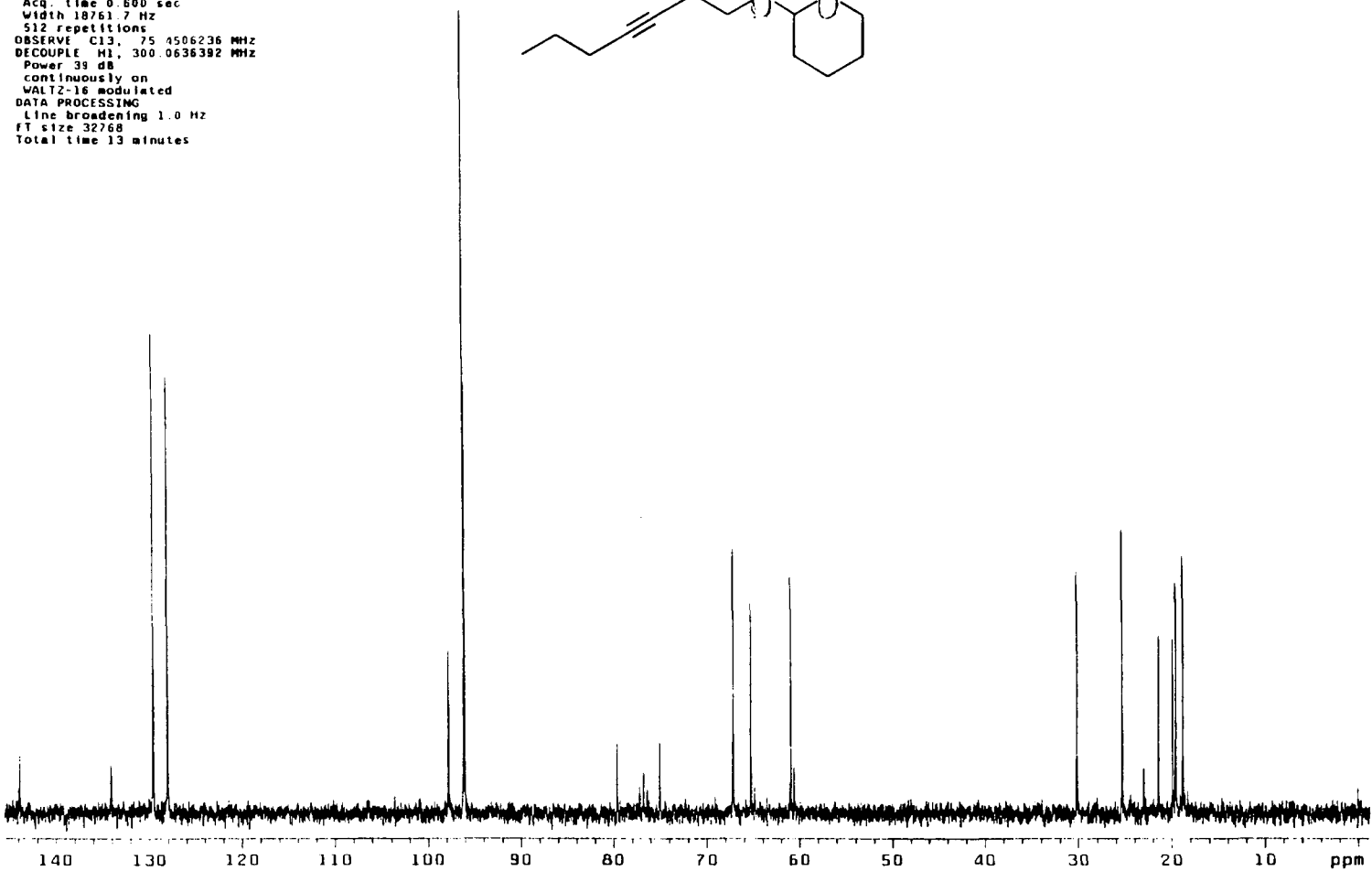
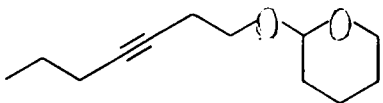
Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 2-[(2Z,5Z)-2,5-octadieniloxi]-tetrahidro-2H-pirano

(25).

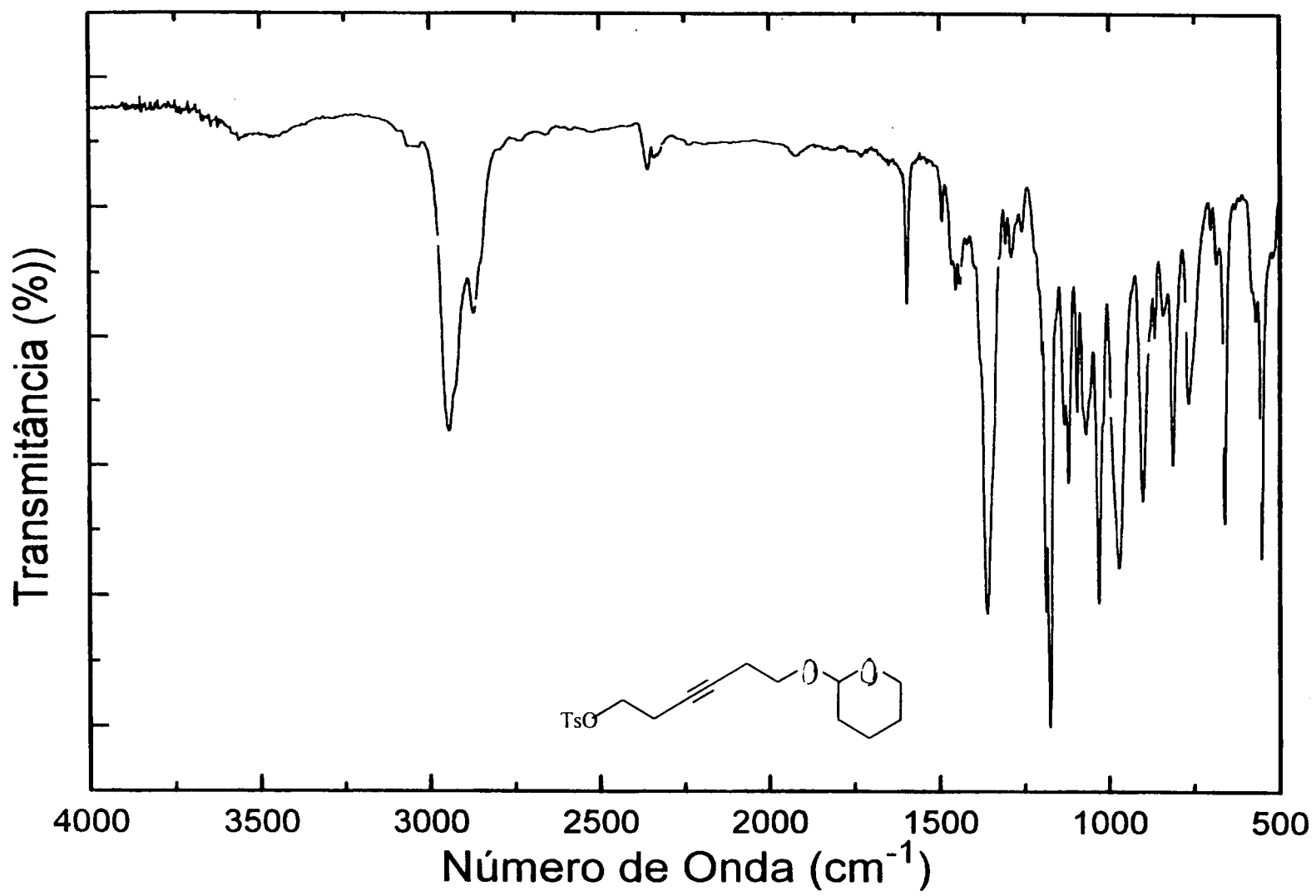


Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 2-(6-*p*-toluenosulfonato-3-hexiniloxy)-tetrahidro-2H-pirano (28).

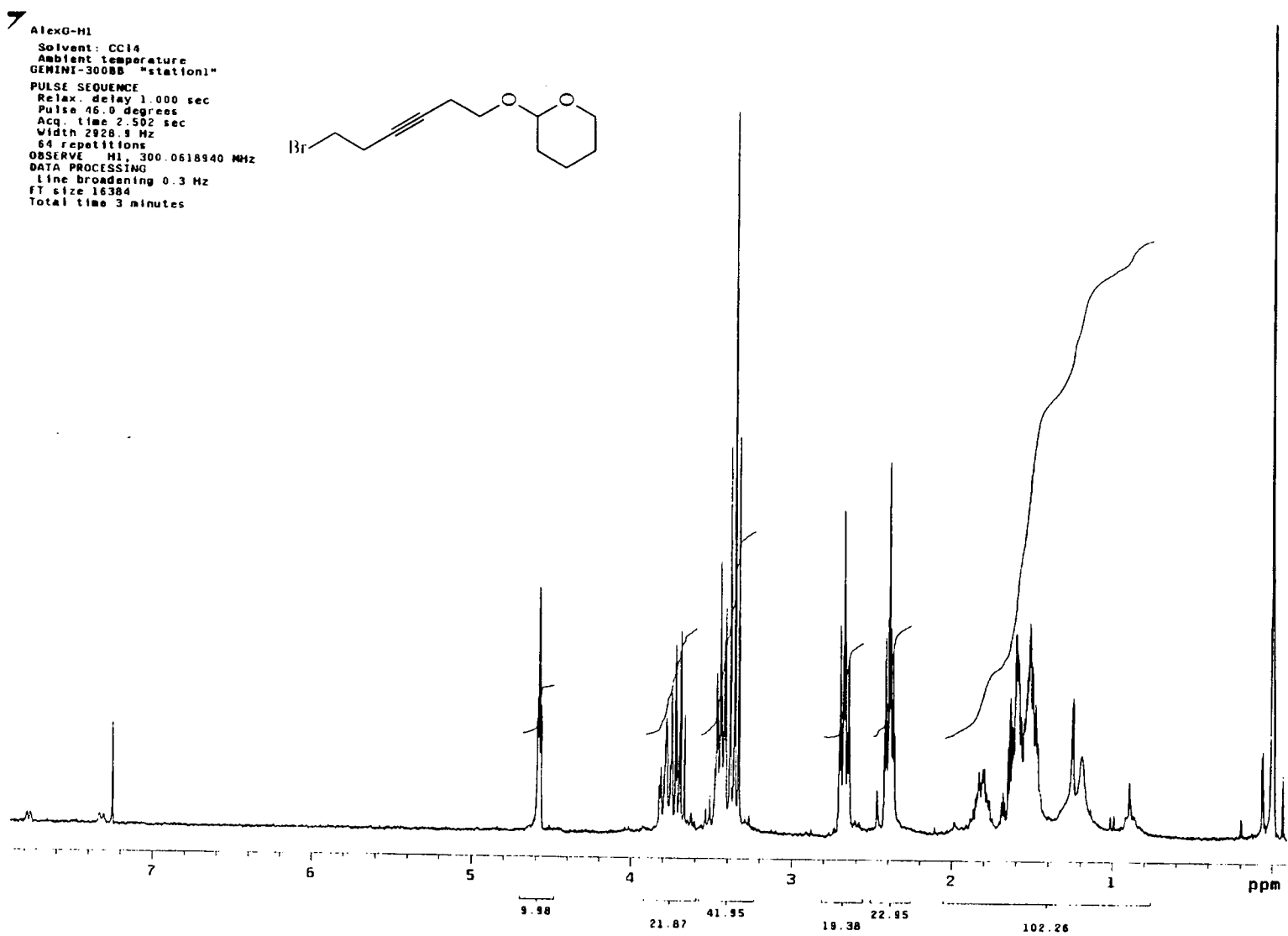
AlexF-C13
Solvent: CCl4
Ambient temperature
GEMINI-300SB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.600 sec
Width 18761.7 Hz
512 repetitions
OBSERVE C13, 75 4506236 MHz
DECOUPLE H1, 300.0636392 MHz
Power 39 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 13 minutes



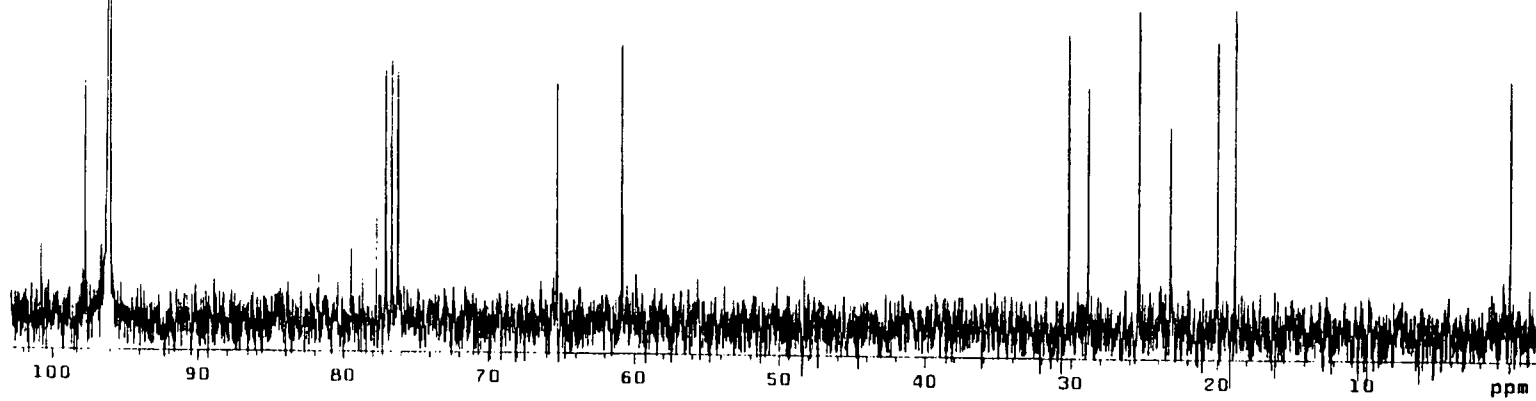
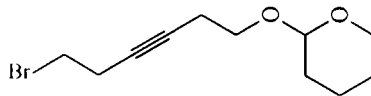
Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 2-(6-*p*-toluenosulfonato-3-hexiniloxy)-tetrahidro-2H-pirano (28).



Espectro de IV de 2-(6-*p*-toluenosulfonato-3-hexiniloxy)-tetrahidro-2H-pirano (28).

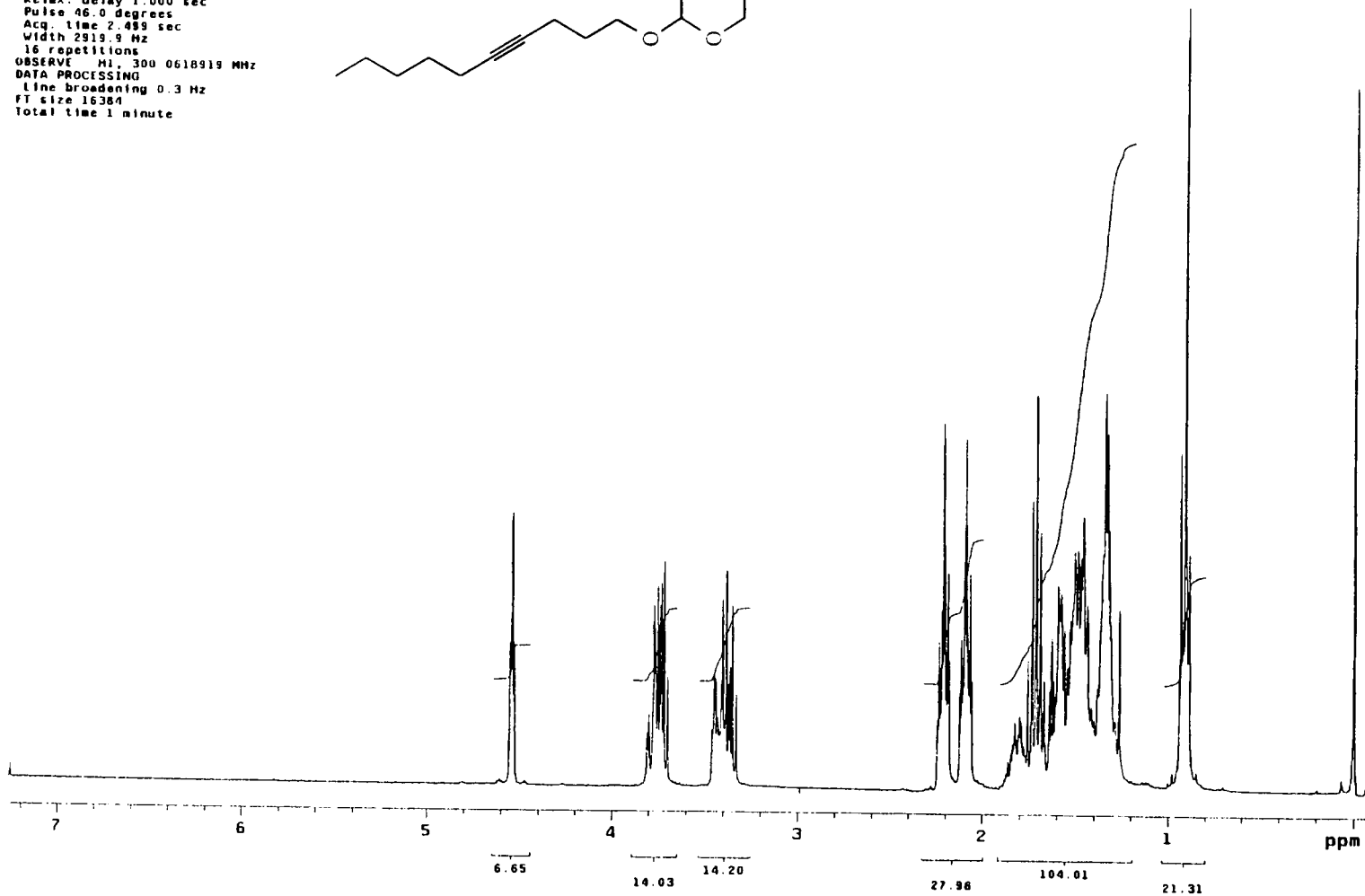
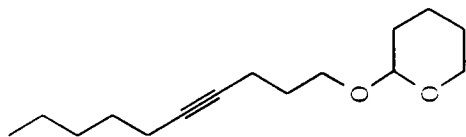
Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 2-(6-bromo-3-hexiniloxi)-tetrahydro-2H-pirano (27).

Alax0-C13
Solvent: CC14
Ambient temperature
GEMINI-300BB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.600 sec
Width 18761.7 Hz
4096 repetitions
OBSERVE C13, 75.4506247 MHz
DECOUPLE H1, 300.0636382 MHz
Power 38 dB
Continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 109 minutes



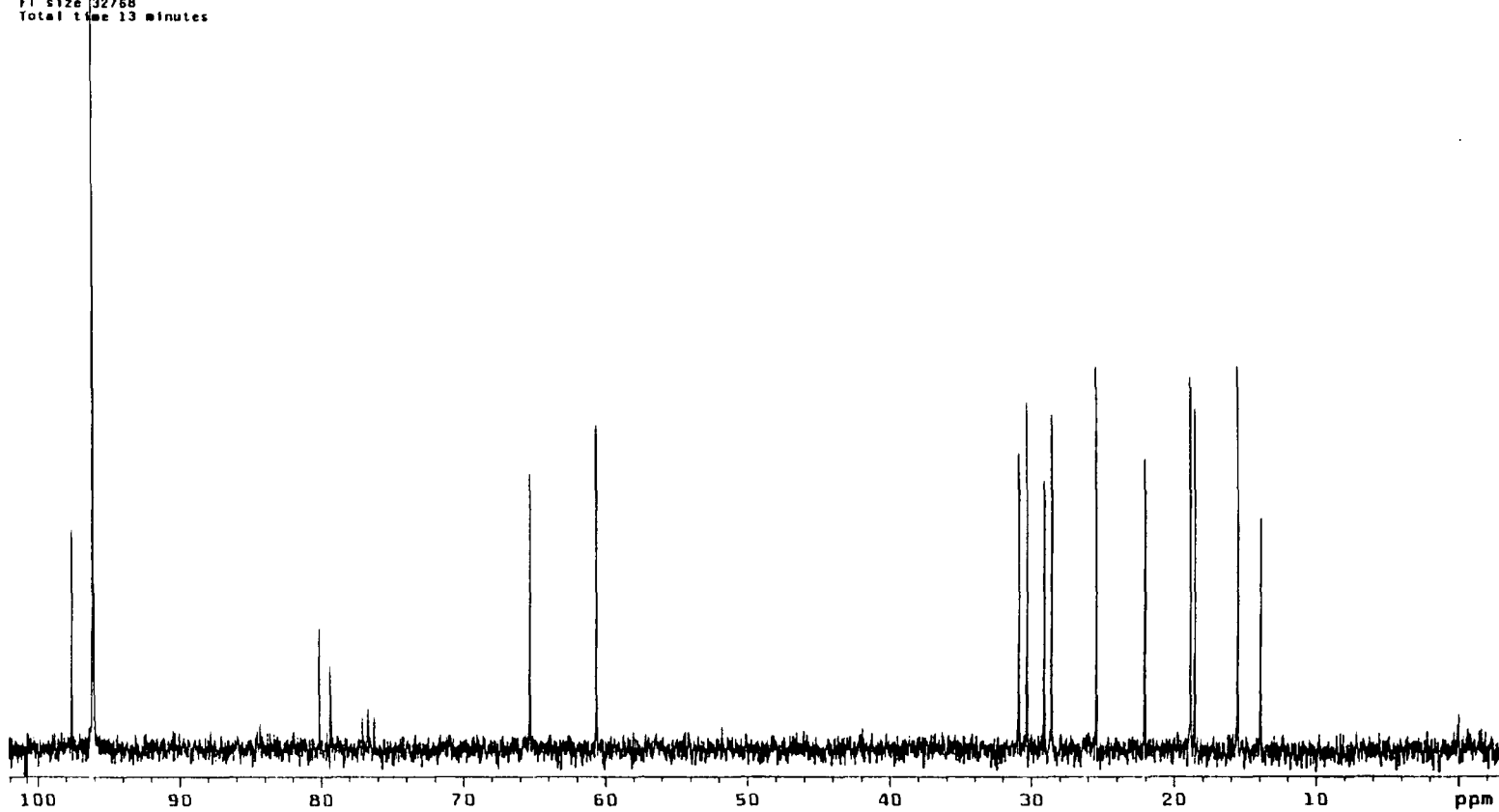
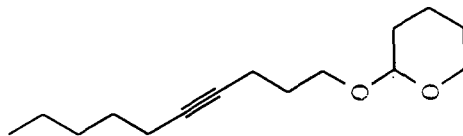
Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 2-(6-bromo-3-hexiniloxy)-tetrahidro-2H-pirano (27).

AlexB-H1
Solvent: CC14
Ambient temperature
GEMINI-300BB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 46.0 degrees
Acq. time 2.499 sec
Width 2919.9 Hz
16 repetitions
OBSERVE H1, 300.0618919 MHz
DATA PROCESSING
Line broadening 0.3 Hz
FT size 16384
Total time 1 minute

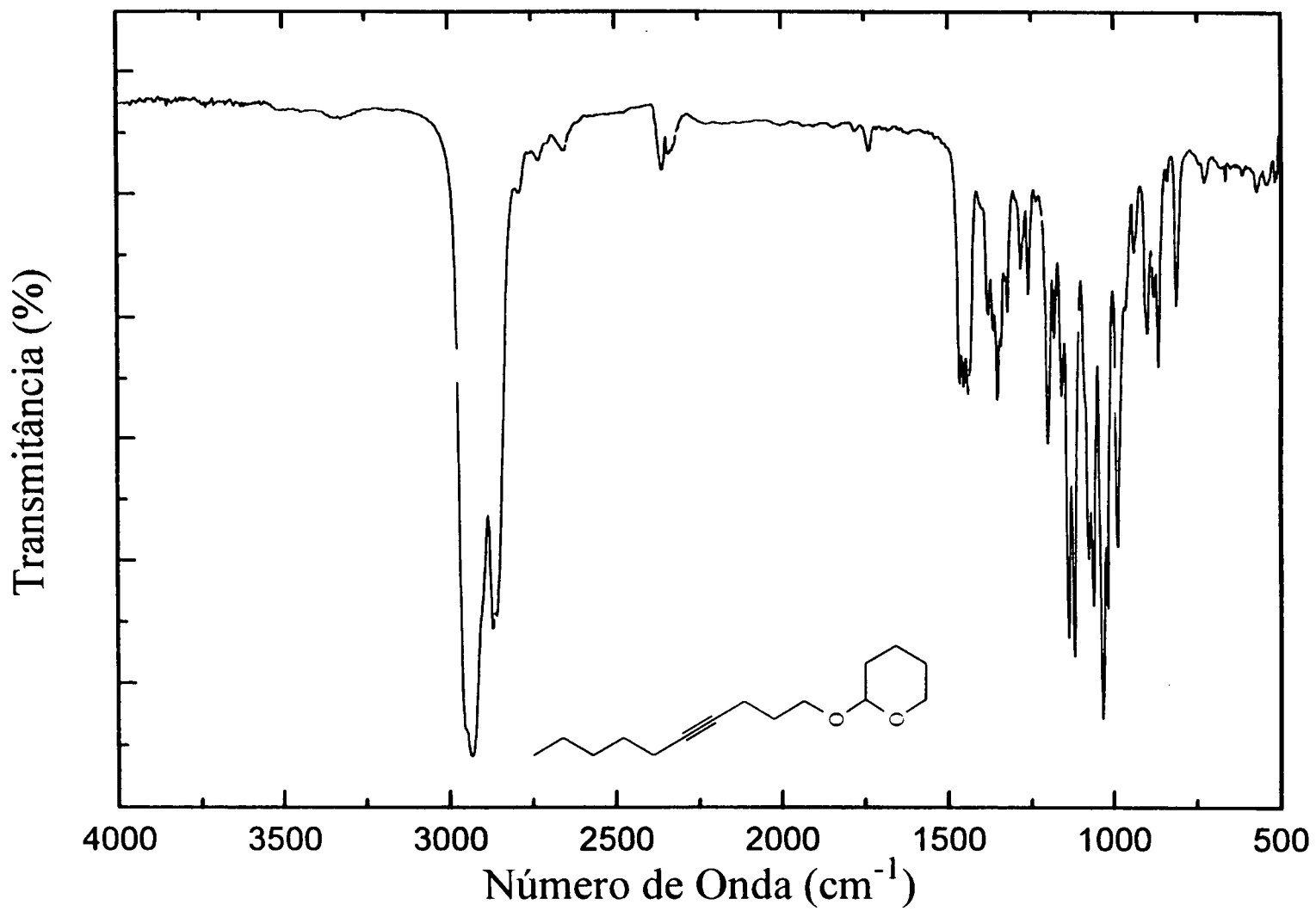


Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do 2-(4-decinoiloxy)-tetrahidro-2H-pirano (11)

AlexB-C13
Solvent: CC14
Ambient temperature
GEMINI-300BB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.600 sec
Width 18761.7 Hz
512 repetitions
OBSERVE C13, 75.4506236 MHz
DECOUPLE H1, 300.0636392 MHz
Power 39 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 13 minutes

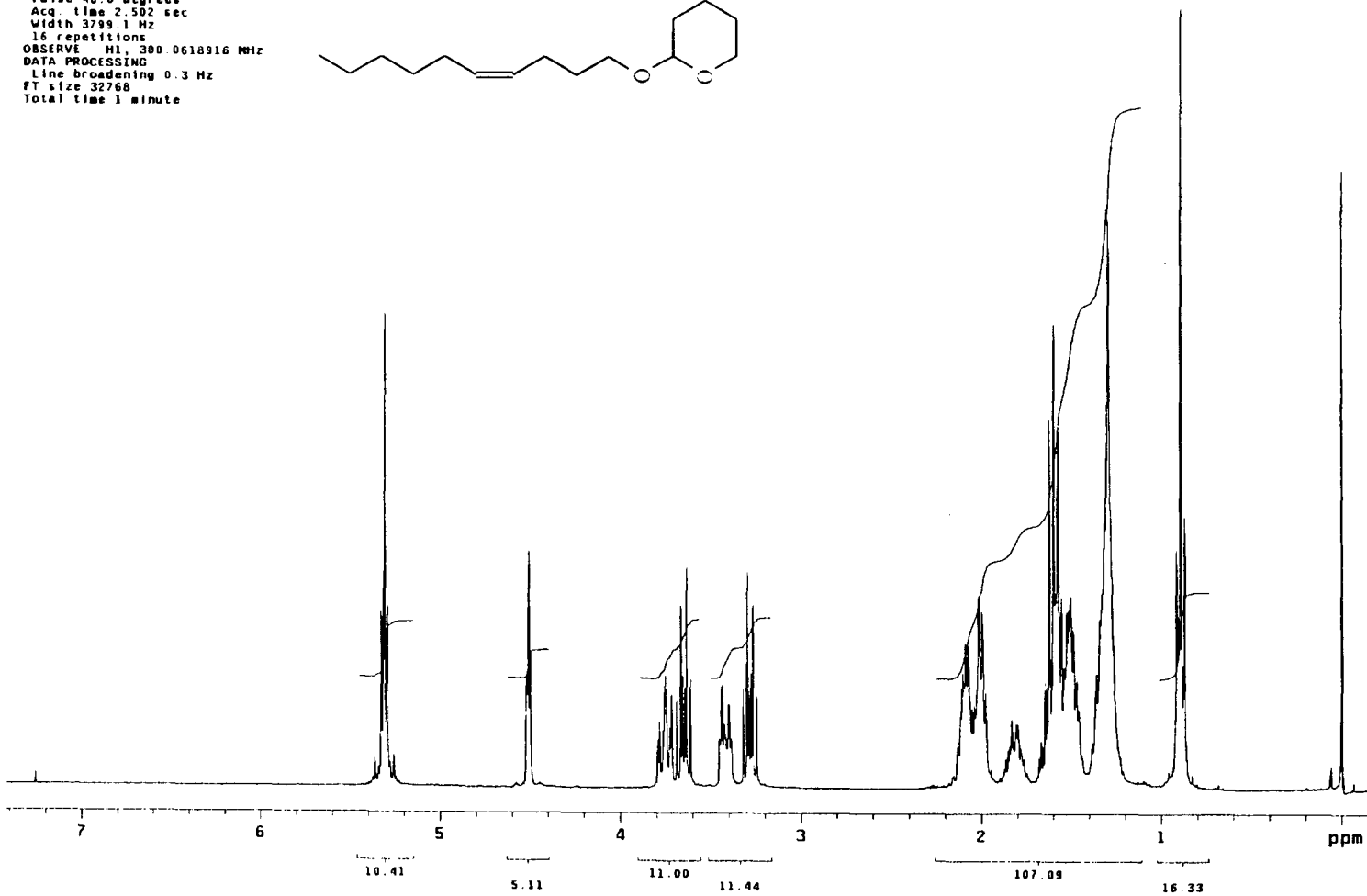
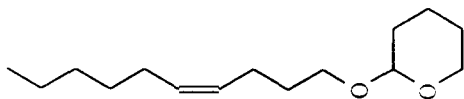


Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 2-(4-decíniooxy)-tetrahidro-2H-pirano (11)

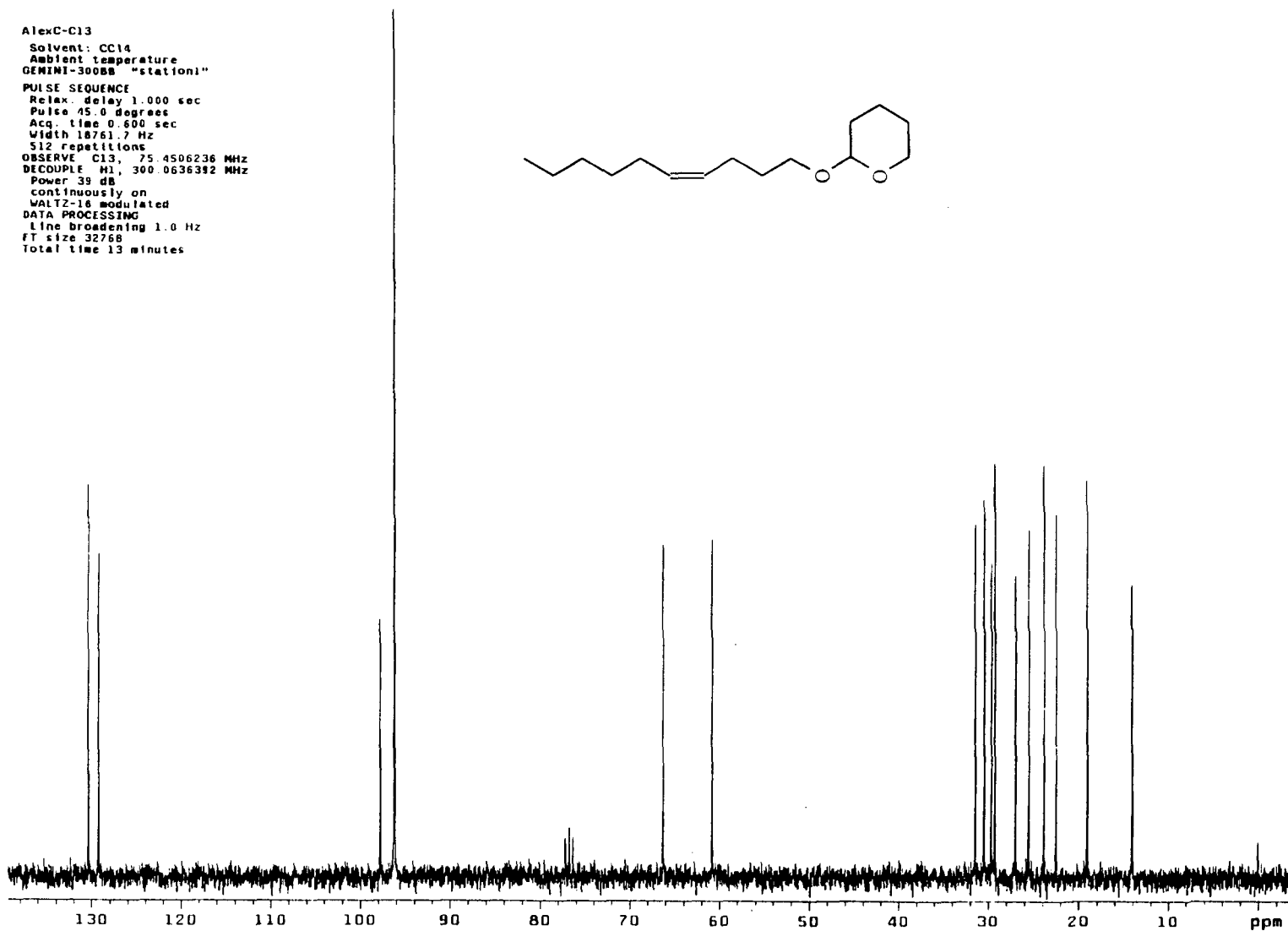


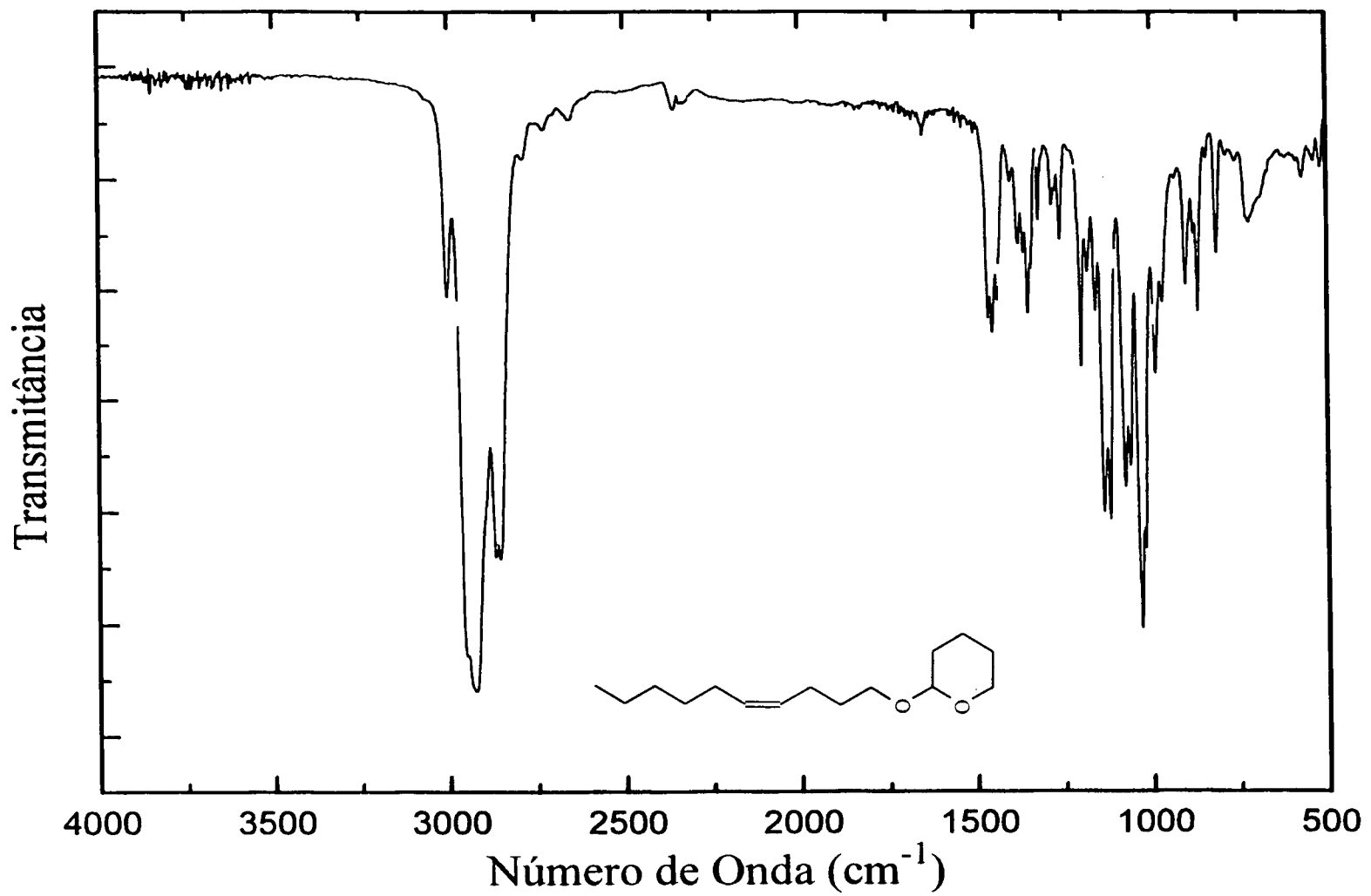
Espectro de IV do 2-(4-decinyloxy)-tetrahidro-2H-pirano (11).

AlexC-H1
Solvent: CC14
Ambient temperature
GEMINI-300BB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 46.0 degrees
Acq. time 2.502 sec
Width 3799.1 Hz
16 repetitions
OBSERVE H1, 300.0618916 MHz
DATA PROCESSING
Line broadening 0.3 Hz
FT size 32768
Total time 1 minute



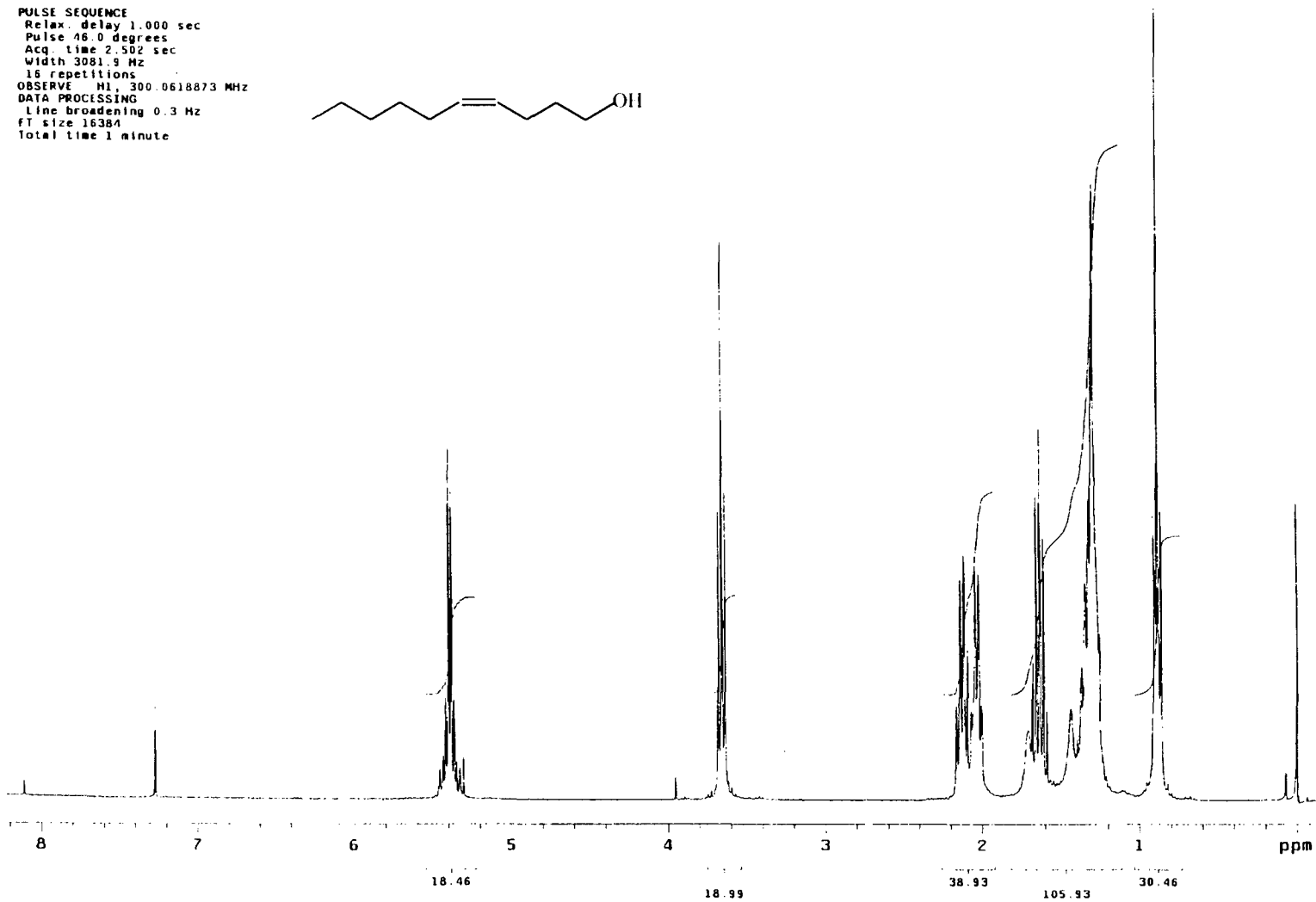
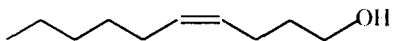
Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do 2-[(4Z)-4-deciloxy]-tetrahidro-2H-pirano
(29).

Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do 2-[(4Z)-4-deciloxy]-tetrahydro-2H-pirano (29).



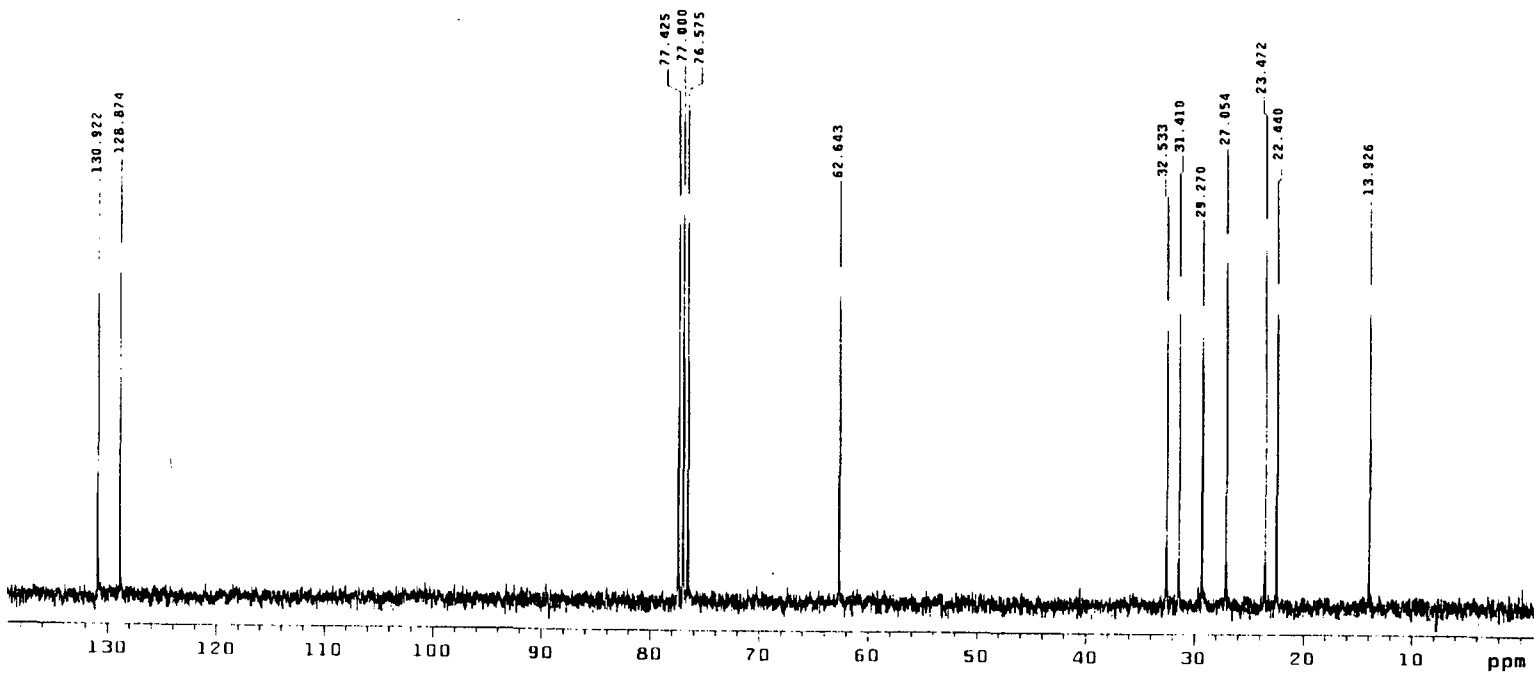
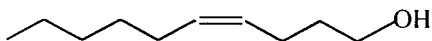
Espectro de IV do 2-[(4Z)-4-decinoxy]-tetrahydro-2H-pirano (29).

AlexD-M1
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
GEMINI-300BB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 46.0 degrees
Acq. time 2.502 sec
Width 3081.9 Hz
16 repetitions
OBSERVE H1, 300.0618873 MHz
DATA PROCESSING
Line broadening 0.3 Hz
FT size 16384
Total time 1 minute



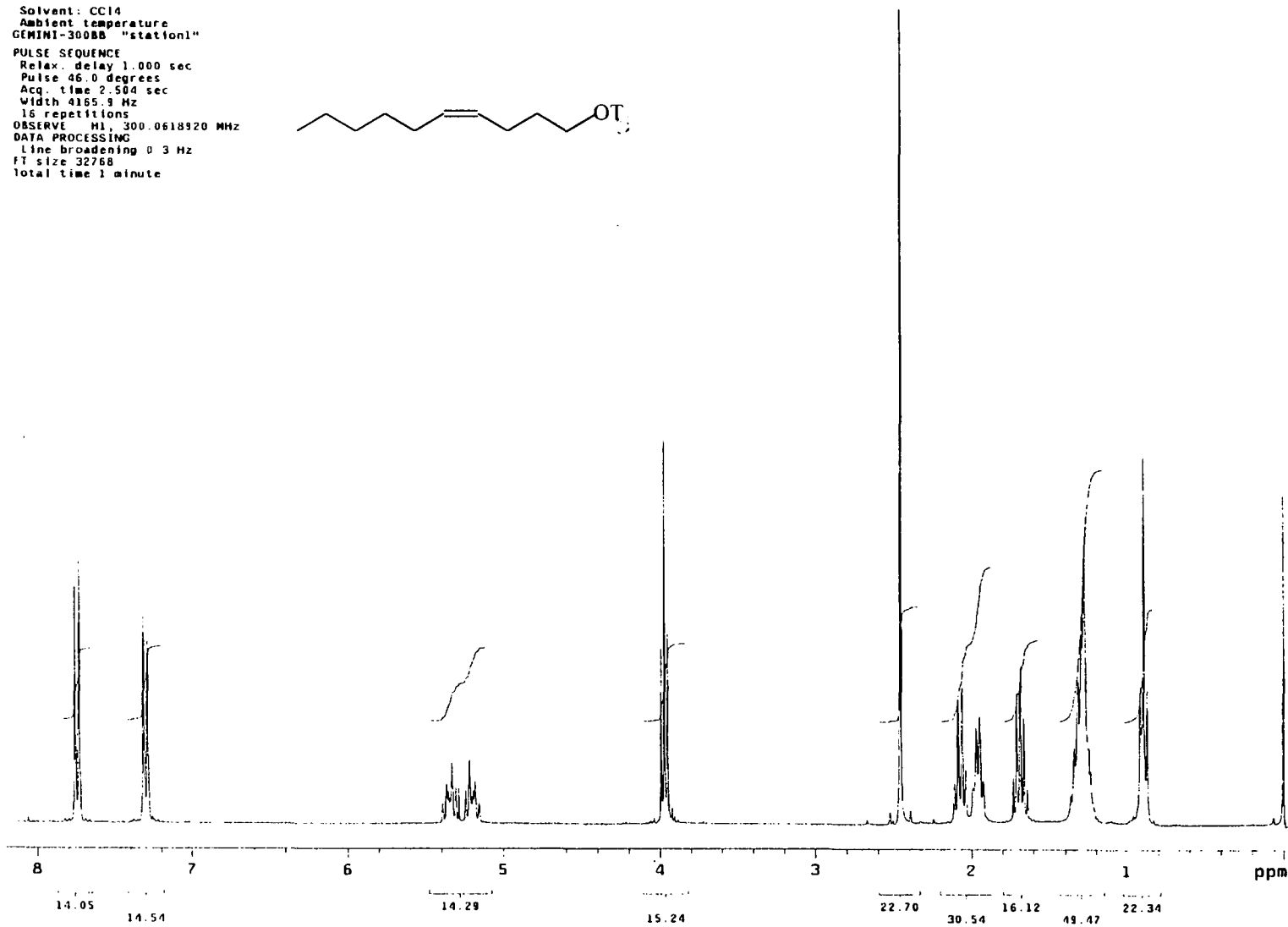
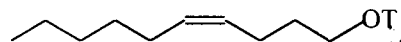
Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do (4Z)-4-decen-1-ol (12).

AlexD-C13
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
GEMINI-300BB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.600 sec
Width 18761.7 Hz
312 repetitions
OBSERVE C13, 75.4506187 MHz
DECOUPLE H1, 300.0629670 MHz
Power 39 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 13 minutes

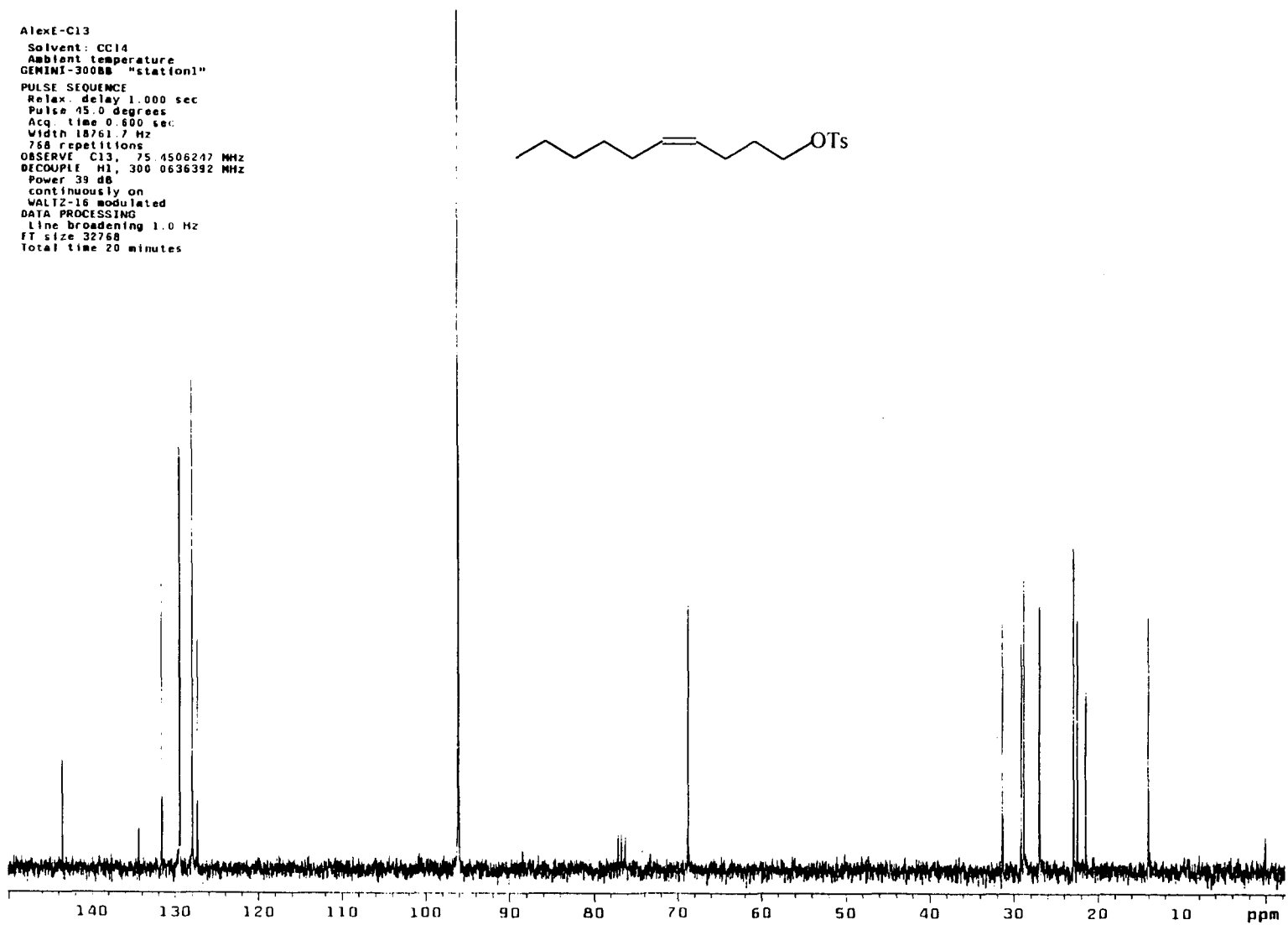


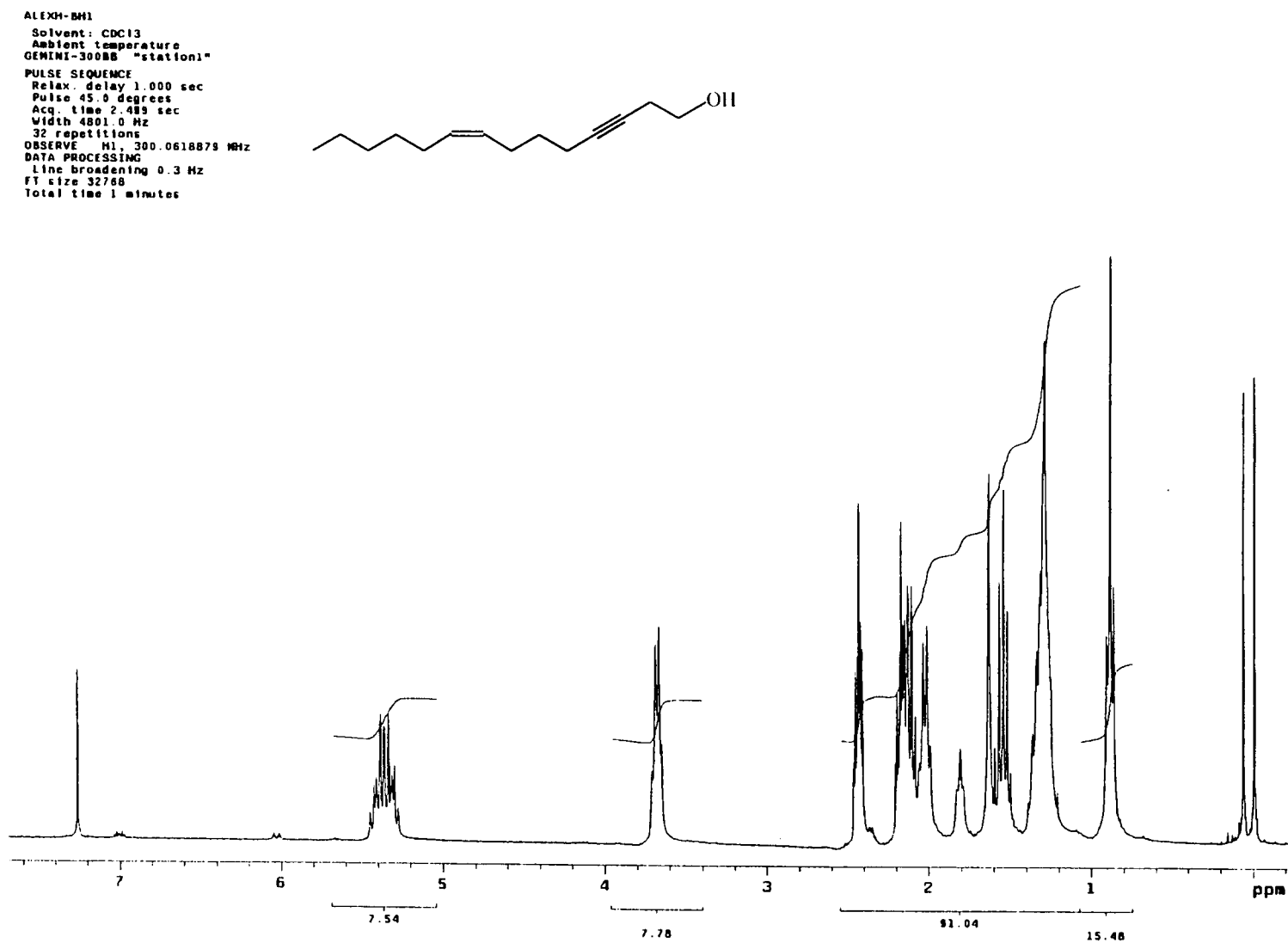
Espectro de RMN ^{13}C (75 mHz) do (4Z)-4-decen-1-ol (12).

AlexI-M1
Solvent: CC14
Ambient temperature
GEMINI-300BB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 46.0 degrees
Acq. time 2.504 sec
Width 4165.9 Hz
16 repetitions
OBSERVE M1, 300.0618920 MHz
DATA PROCESSING
Line broadening 0.3 Hz
FI size 32768
Total time 1 minute

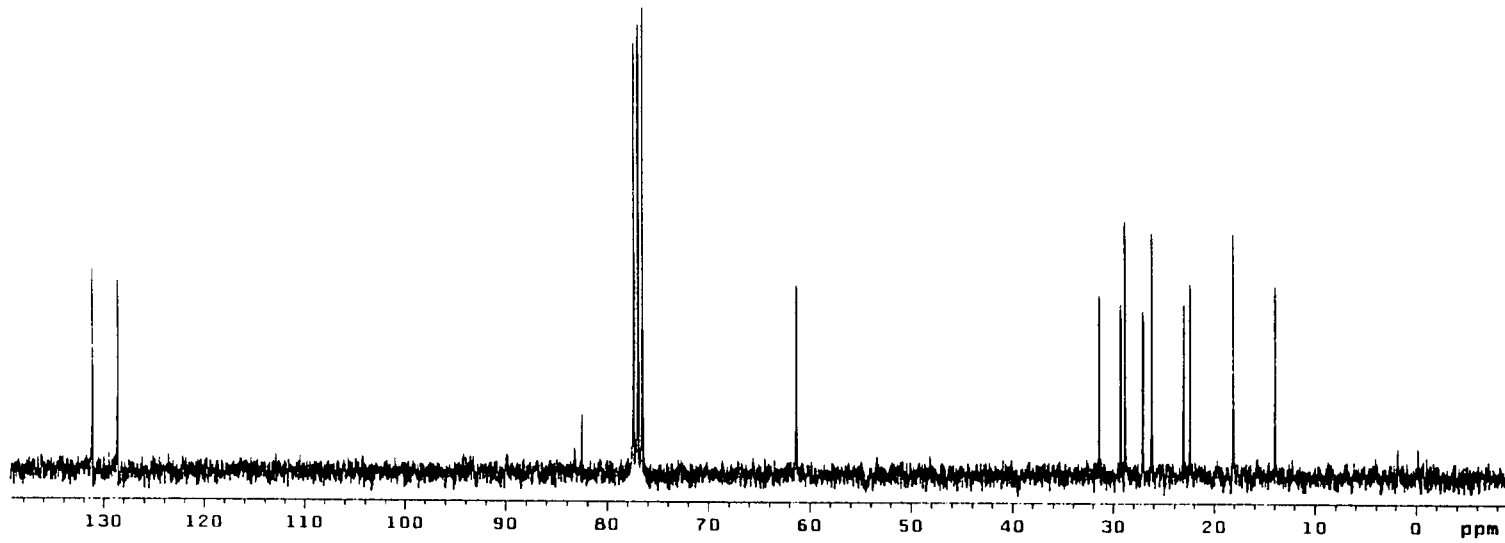
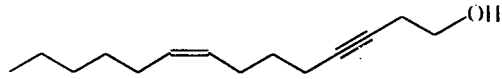


Espectro de RMN ^1H (300MHz) do (4Z)-4-decyl-1-tosilato (45).

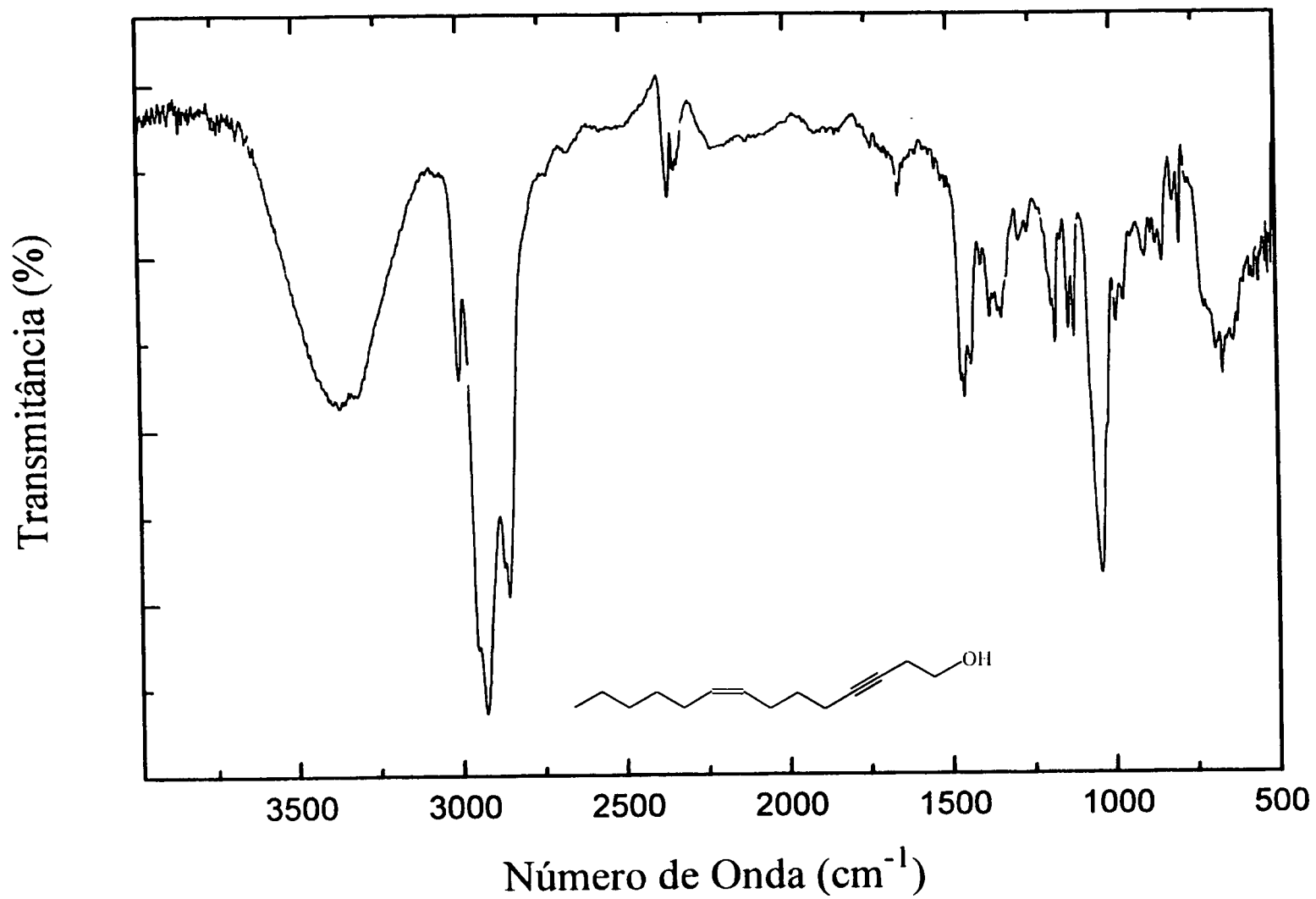
Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do (4Z)-4-decin-1-yl-tosilato (45).

Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do tetradeca-3-in-(8Z) 8-en-1-ol (14).

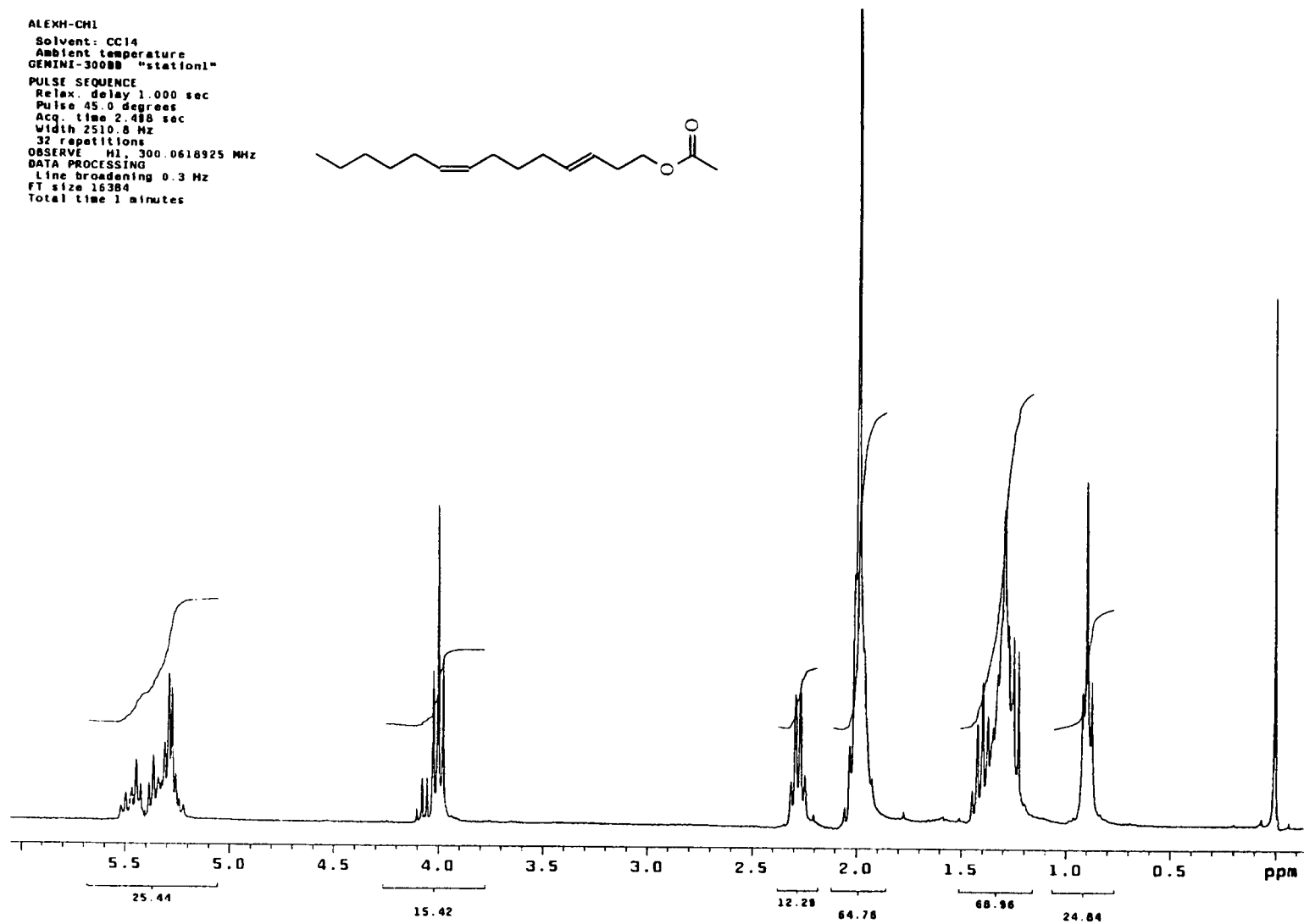
ALEXM-8C13
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
GEMINI-300SB "station1"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.600 sec
Width 18761.7 Hz
1024 repetitions
OBSERVE C13, 75.4506187 MHz
DECOUPLE H1, 300.0629670 MHz
Power 39 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 27 minutes

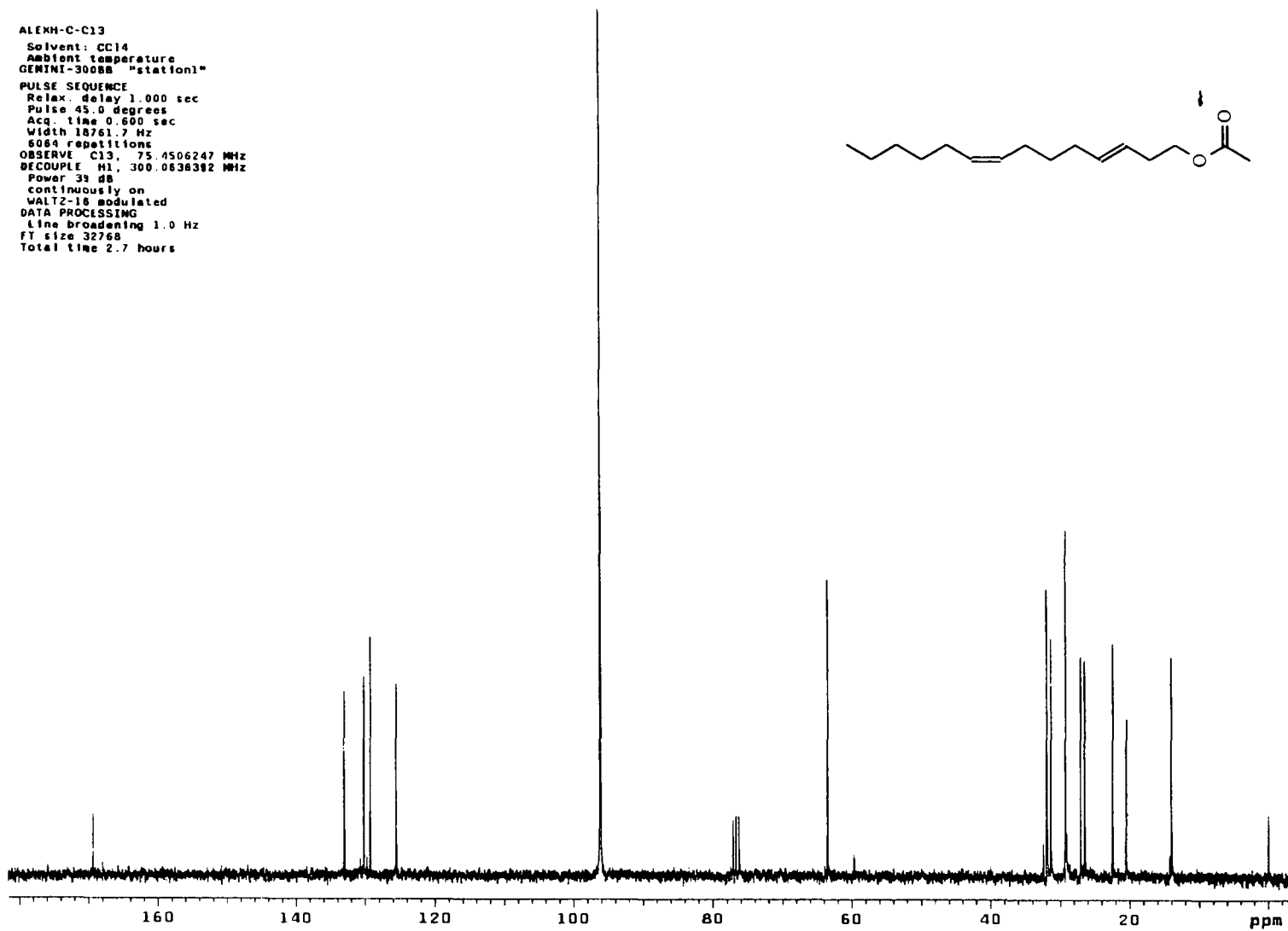
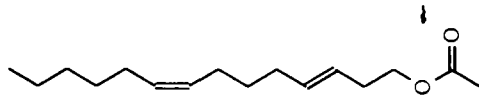


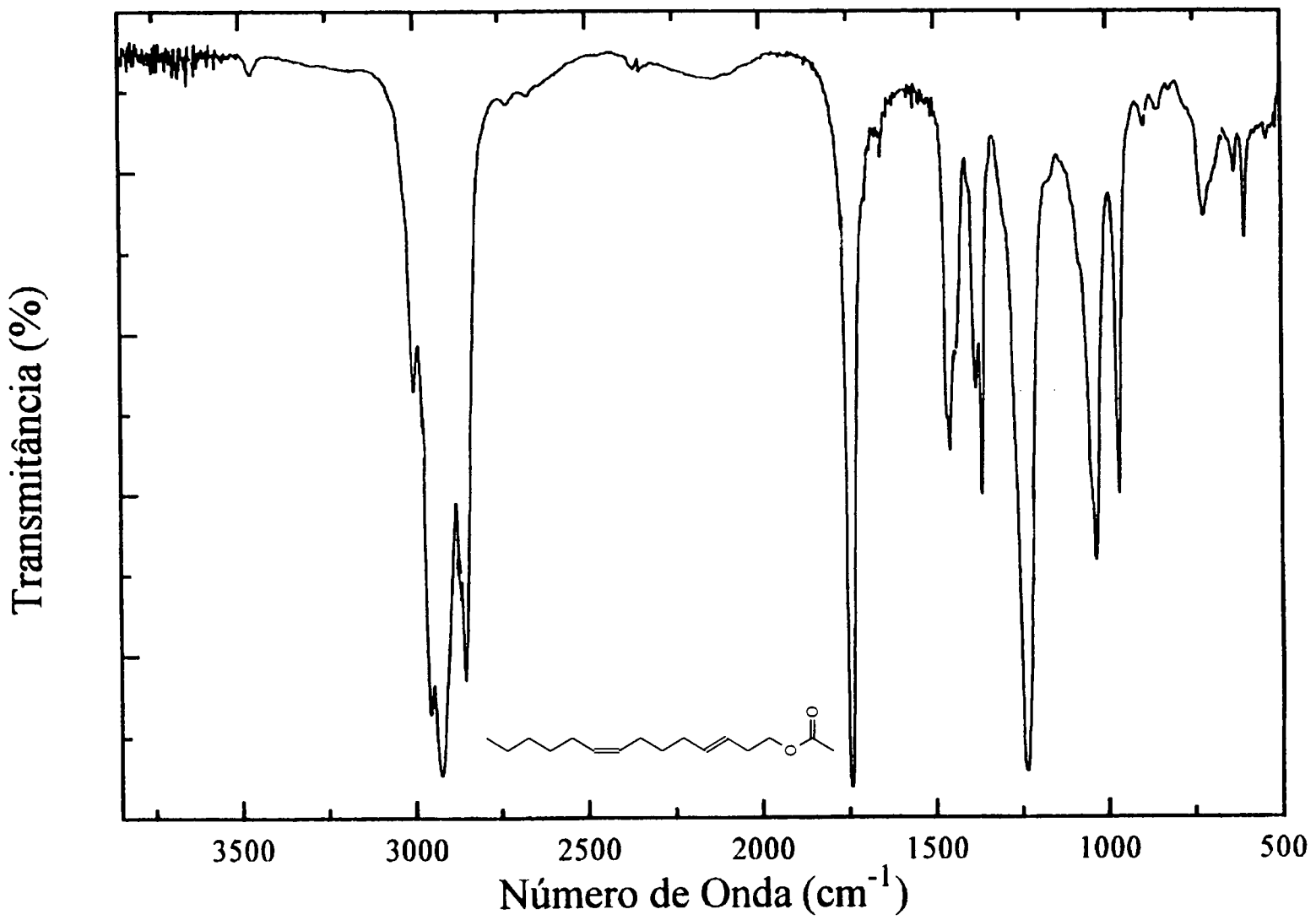
Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do tetradeca-3-en-(8Z)-8-en-1-ol (14).



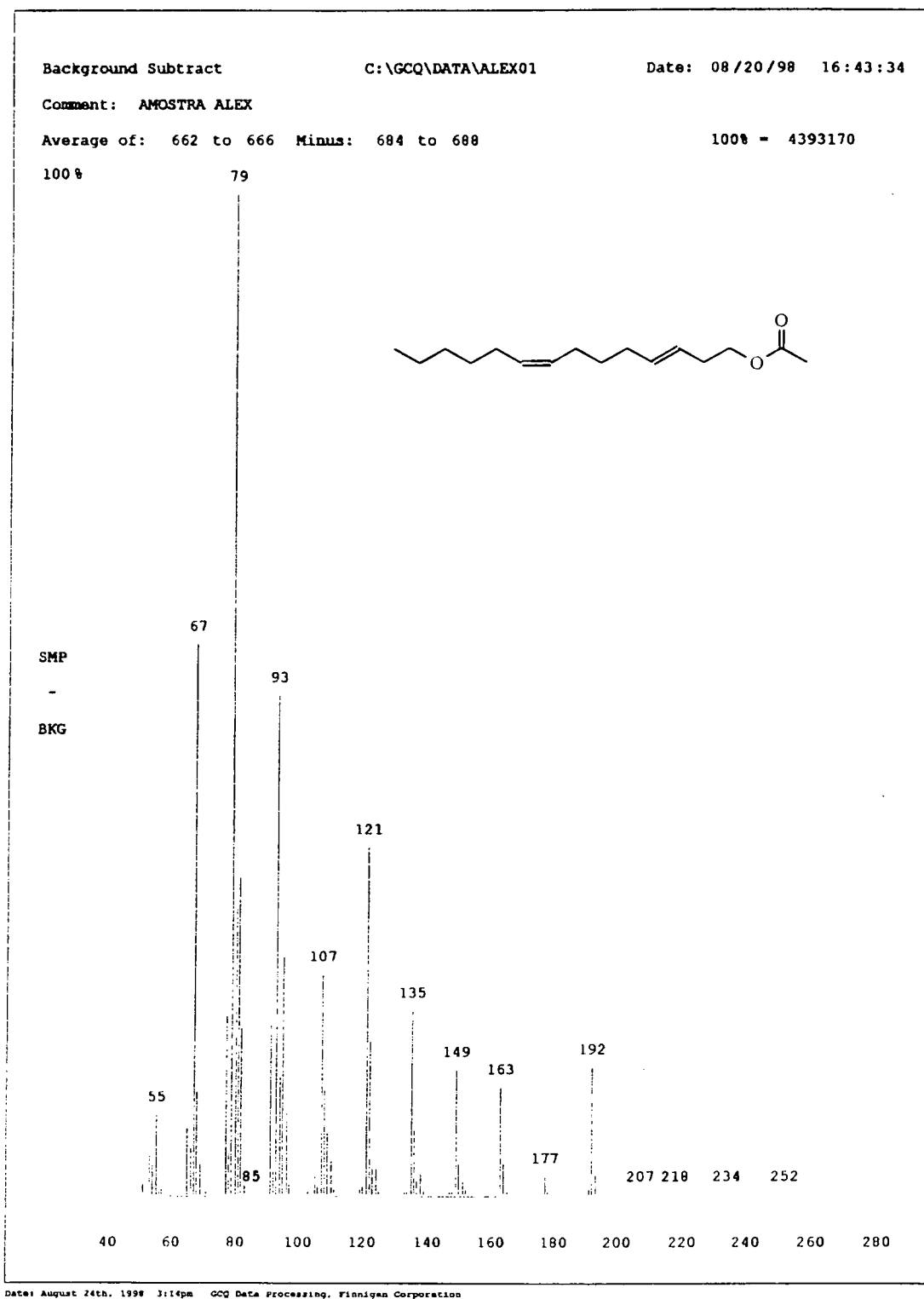
Espectro de IV do tetradeca-3-in-(8Z)-8-en-1-ol (14).

Espectro de RMN ^1H (300MHz) do acetato de (3E,8Z)-3,8-tetradecadienila (2).

Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do acetato de (3E,8Z)-3,8-tetradecadienila (2).



Espectro de IV do acetato de (3E,8Z)-3,8-tetradecadienila (2).



Espectro de massa do acetato de (3E,8Z)-3.8-tetradecadienila (2).